

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

ШУРИБЕРКО МАРІЯ МИХАЙЛІВНА

УДК 504.062.2; 628.128.3; 628.164

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**«КОНДИЦІОНУВАННЯ ВОДИ ДЛЯ РЕСУРСОЕФЕКТИВНИХ**  
**ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ВОДОЦИРКУЛЯЦІЙНИХ СИСТЕМ»**

**Спеціальність 101 – Екологія**

**10 Природничі науки**

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_М.М. Шуриберко

Науковий керівник: Шаблій Тетяна Олександрівна,  
доктор технічних наук, професор

Київ – 2020

## АНОТАЦІЯ

*Шуриберко М. М.* Кондиціонування води для ресурсоефективних екологічно безпечних водоциркуляційних систем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101 «Екологія». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню проблем зниження екологічної небезпеки при експлуатації водоциркуляційних систем у промисловості. Наявні розчинені у воді солі та гази викликають корозію металів та відкладання на стінках обладнання продуктів накипоутворення. Це, в свою чергу, призводить до суттєвих витрат на експлуатацію та ремонт обладнання, а також до збільшення об'ємів скиду продувочних вод у гідромережу і, відповідно, до збільшення об'ємів забору свіжої води. Для підвищення ефективності використання води у водоциркуляційних системах рекомендовано застосовувати інігібітори корозії та накипоутворення. Також для стабілізації води використовують редоксити на основі іонообмінних матеріалів, що забезпечують зниження корозійної агресивності води.

У першому розділі описано сучасні методи кондиціонування води для водоциркуляційних систем. Для даних систем використовують процеси пом'якшення води за допомогою хімічних та фізико-хімічних методів, які мають свої переваги та недоліки.

Наявність у воді солей кальцію та магнію викликає різні проблеми під час її використання у промислових потребах. Тому в процесах кондиціонування води застосовують стабілізатори накипоутворення. Для очищення металевих

поверхонь від накипу використовують травильні розчини для зняття осадоутворень. Основні вимоги до таких композицій є їх висока ефективність, низька агресивність до корозії, нетоксичність та комплексна дія.

Існує також проблема захисту обладнання від корозії, що контактує з високомінералізованими водами. В представленій роботі проведені дослідження щодо зменшення корозійної агресивності таких середовищ.

Процеси корозійного руйнування обладнання та труб посилюються завдяки наявності у воді розчинених корозійно активних газів. В основному це наявний розчинений у воді кисень. Для нього характерний двоякий вплив на процеси корозії: як пасиватор – сприяє утворенню пасиваційної захисної плівки, та як активний деполяризатор – викликає посилення корозії. Для знекиснення води застосовують фізичні та хімічні методи. Найперспективнішим методом є застосування редокситів.

У другому розділі дисертаційної роботи представлені об'єкти та методологія досліджень, що включає в себе опис, характеристику, фізико-хімічні властивості середовищ, матеріалів та реагентів, що використовувалися та представлені в наступних розділах дисертації. Об'єктами дослідження була водопровідна, артезіанська та натрій-катионована вода, а також модельні розчини. У розділі описані методи дослідження стабілізації природної води, корозійних процесів, модифікування іонітів сполуками хімічних елементів змінної валентності та процеси знекиснення води на модифікованих сорбентах. Наведені методики для контролю фізико-хімічних процесів та визначення концентрацій речовин у воді.

У третьому розділі роботи представлені результати розробки та оцінки ефективності інгібіторів корозії та накипоутворення для промислових водоциркуляційних систем.

Розроблено нові інгібітори корозії і накипоутворення з використанням доступних реагентів, які забезпечують стабільність води по відношенню до осадковідкладення на рівні 95–100 % і високу ефективність захисту сталі від корозії

в аерованих середовищах на рівні 90–98 %. По ефективності вони не поступаються кращим із відомих стабілізаторів накипоутворення – оксиетилендифосфоновій та нітрилотриметилфосфоновій кислотам, як в прісних, так і в мінералізованих середовищах в широкому діапазоні температур.

Показано, що всі композиції травильних розчинів, які створені на основі соляної, сірчаної, фосфорної кислот в присутності уротропіну або уротропіну з тіокарбамідом, мають більшу корозійну агресивність, ніж водопровідна вода. Найменшою корозійною агресивністю серед розглянутих варіантів характеризується композиція Р-29, яка створена на основі ортофосфорної кислоти і застосовується в якості реагента для зняття продуктів накипоутворення – карбонатів та сульфатів кальцію.

Доведено, що розчинність карбонату кальцію і сульфату кальцію суттєво відрізняються. Найбільшу розчинність по сульфату кальцію серед розглянутих кислот має соляна кислота. Незважаючи на меншу розчинність сульфату кальцію у фосфонових кислотах у порівнянні з соляною кислотою, їх використання для відмивання обладнання є доцільним, так як дані сполуки є ефективними стабілізаторами накипоутворення та інгібіторами корозії металу.

Проведено оцінку ефективності використання розробленої композиції Р-33 в якості стабілізатора накипоутворення для високомінералізованих вод. Здійснено дослідно-промислові випробування інгібітора солевідкладення Р-33 для захисту обладнання ГЗНГ№3 (ГЗ-3) та ГТУ-3 «Струтин» НГВУ «Долина-нафтогаз». Рекомендовано промислове впровадження суміші Р-33 для захисту трубопроводів та обладнання на «Долина-нафтогаз».

Визначено корозійну агресивність композицій різного водно-нафто-мінерального складу. Показано, що мінералізовані водні розчини є більш корозійно агресивними, аніж їх композиції з нафтою. Виявлено, що інгібітор на основі алкілімідазоліну забезпечує високу ефективність захисту сталі від корозії у мінералізованих водно-нафтових емульсіях при температурах від 30 °С до 80 °С.

Встановлено, що інгібітори на основі алкілімідазоліну у водно-органічних емульсіях на основі мінералізованої води та петролейного ефіру ефективні лише за невисоких температур.

У четвертому розділі дисертаційної роботи представлені результати розробки нових систем знекиснення води для теплоенергетичних установок.

Наведено переваги та недоліки редокситів у  $\text{Fe}^{2+}$ -формі та  $\text{Na}^+$ -формі, модифікованого  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , у процесах знекиснення води. Показано, що модифіковані катіоніти КУ-2-8 та Dowex Mac-3 у  $\text{Fe}^{2+}$ -формі характеризуються великою відновлювальною здатністю. При збільшенні мінералізації води це супроводжується вимиванням іонів заліза з іоніту, що в свою чергу суттєво ускладнює процес регенерації редокситу.

Показано, що сорбція сульфід-аніонів на високоосновних аніонітах в сольовій формі залежить від концентрації розчину сульфіту натрію. Встановлено, що при обробці в динамічних умовах слабокислотних аніонітів в сольовій та основній формі розчинами сульфіту та бісульфіту натрію ємність по сульфідатах зростає із підвищенням концентрації розчинів.

Визначено ємність аніоніту АВ-17-8 по сульфід-аніонах із розчинів метабісульфіту натрію. Показано, що сорбційна ємність не залежить від форми аніоніту, а визначається вихідною концентрацією метабісульфіту натрію. Проведено йодометричну оцінку відновлювальної здатності аніоніту АВ-17-8 в залежності від його форми при модифікуванні метабісульфітом натрію та відмічено високі значення за всіх умов.

Визначено вплив аніонів, розчинених у воді, що знекиснюється, на аніоніти в сульфідній формі. Показано, що сульфати та хлориди певною мірою вилучаються із води з частковою, інколи із незначною десорбцією сульфід-аніонів.

Визначено ефективність одностадійного знекиснення води за допомогою редокситу МЗ. Показано, що двохступенева стабілізаційна обробка, яка включає в себе знекиснення води та її подальше натрій-катіонування, є більш ефективною. Встановлено, що при використанні пом'якшеної води ефективність

знекиснення води на фільтрі, заповненому редокситом та катіонообмінному фільтрі в  $\text{Na}^+$ -формі зростає, як і ефективність вилучення іонів заліза. Досліджено вплив швидкості фільтрування на процеси знекиснення води та видалення з неї іонів заліза. Показано зворотню лінійну залежність ефективності видалення сполук від швидкості фільтрування.

На основі отриманих результатів досліджень було розроблено принципову технологічну схему установки знекиснення води для виробництва пари та мереж тепlopостачання. Представлена схема дозволяє отримати повністю знекиснену демінералізовану воду. Також вона передбачає переробку всіх рідких відходів у продукцію, яка може бути використаною в цій же технології.

**Ключові слова:** кондиціонування води, водоциркуляційні системи, стабілізація води, інгібітори корозії та накопування, редоксит, знекиснення води

#### Список публікацій здобувача:

##### *Стаття у іноземному науковому виданні*

1. **Shuryberko M.** The deoxygenation of water by batch on the iron containing composites basis / **M. Shuryberko**, T. Shabliy, M. Gomely, N. Gluchenko // East European Scientific Journal, 2019. – № 9 (49), part 3 – P. 65–71.

##### *Статті, які входять до наукометричних баз даних*

2. **Shuryberko M.** Study of the sorption and desorption processes of sulfites on the anion-exchange redoxites / **M. Shuryberko**, M. Homelia, T. Shabliy, V. Tsveniuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2017. – № 6/6 (90) – P. 47–52.

3. Гомеля Н. Д. Новые ингибиторы коррозии и отложения осадков для систем водоциркуляции / Н. Д. Гомеля, Т. А. Шаблий, А. Г. Трохименко, **М. М. Шуриберко** // Химия и технология воды, 2017. – Т. 39, № 2. – С. 169–177.

4. **Shuryberko M.** Development of reagents for protection of equipment of water supply systems from scale and corrosion / **M. Shuryberko**, M. Gomelya, T. Shabliy, K. Chuprova // Technology Audit and Production Reserves, 2018. – № 5/3 (43). – P. 27–32.

5. **Shuryberko M.** Development of new compositions for reducing the corrosive aggressiveness of oil-containing water / **M. Shuryberko**, M. Gomelya, N. Gluchenko, K. Chuprova, T. Overchenko // *Technology Audit and Production Reserves*, 2018. – № 6/3 (44). – P. 25–30.

6. **Шуриберко М. М.** Дослідження та оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води / **М. М. Шуриберко**, М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій // *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського, Технічні науки*, 2018. – Том 29 (68). № 1, частина 2. – С. 191–195.

#### ***Патент на корисну модель***

7. Патент на корисну модель №113546 Україна, МПК C23F 11/08, C02F 5/10. Спосіб отримання інгібітора накипоутворення та корозії металів у водному середовищі / Гомеля М. Д., **Шуриберко М. М.**, Макаренко І. М., Корда Т. О., Трус І. М. // № 201604431; Заявл. 21.04.2016; Опубл. 10.02.2017 р., Бюл. №3.

#### ***Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій***

8. Гомеля М. Д. Розробка реагентів та технологій кондиціонування води для ресурсозберігаючих систем охолодження / М. Д. Гомеля, І. М. Трус, **М. М. Шуриберко** // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: IV Міжнародна науково-практична конференція, 26–28 жовтня 2016 р., м. Київ, 2016. – С. 75–77.

9. **Шуриберко М. М.** Разработка новых ингибиторов осадкоотложения для водоциркуляционных систем / **М. М. Шуриберко**, Т.О. Шаблій // «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку»: VI Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція викладачів, аспірантів та студентів, 7–15 листопада 2016 р., м. Ірпінь, 2016. – С. 209–210.

10. Гомеля М. Д. Знекиснення води для енергетичних систем шляхом використання модифікованих катіонітів / М. Д. Гомеля, О. І. Іваненко, М. М. Шуриберко // «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи»: Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція, 13–20 березня 2017 р., м. Ірпінь, 2017. – С. 50–59.

11. **Шуриберко М. М.** Дослідження процесів десорбції сульфідів на аніонообмінних редокситах / **М. М. Шуриберко**, В. А. Цвенюк, Т. О. Шаблій // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: V Міжнародна науково-практична конференція, 26–27 жовтня 2017 р., м. Київ, 2017. – С. 233–236.

12. **Шуриберко М. М.** Оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води циркуляційних систем / **М. М. Шуриберко**, Є. С. Булгаков, Т. О. Шаблій // «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку»: VII Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція викладачів, аспірантів та студентів, 13–20 листопада 2017 р., м. Ірпінь, 2017. – С. 132–134.

13. **Шуриберко М. М.** Дослідження та оцінка нових інгібіторів накипоутворення та корозії для водоциркуляційних систем / **М. М. Шуриберко**, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля // «Modern methods, innovations, and experience of practical application in the field of the technical sciences»: International research and practice conference, 27–28 грудня 2017 р., м. Радом, Польща, 2017. – С. 191–194.

14. **Шуриберко М. М.** Дослідження ефективності інгібіторів для стабілізаційної обробки води при різних температурних умовах / **М. М. Шуриберко**, В. А. Цвенюк, Т. О. Шаблій // «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи»: IV Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція, 12–18 березня 2018 р., м. Ірпінь, 2018. – С. 139–143.

15. **Шуриберко М. М.** Розробка та дослідження інгібіторів для захисту водоциркуляційних систем від солевідкладення та корозії / **М. М. Шуриберко**, Т. О. Шаблій, Д. Є. Бенатов // «Екологія. Людина. Суспільство»: XX Міжнародна науково-практична конференція, 23 травня 2019 р., м. Київ, 2019. – С. 89–90.

16. **Шуриберко М. М.** Визначення ефективності дії реагентів для захисту обладнання систем водопостачання / **М. М. Шуриберко**, Т. О. Шаблій, М. Г. Добкіна // «Тиждень еколога – 2019»: Міжнародний науковий симпозіум, 7–10 жовтня 2019 р., м. Кам'янське, 2019. – С. 90–93.



17. **Шуриберко М.** Дослідження процесів знекиснення води за допомогою модифікованих редокситів на основі залізомістких композитів / **М. Шуриберко**, М. Гомеля, Т. Шаблій // «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки»: III Міжнародна науково-практична конференція, 14–15 листопада 2019 р., м. Київ, 2019. – С. 157–159.

18. **Шуриберко М. М.** Дослідження і розробка інгібіторів та композицій для зменшення корозійної агресивності водонафтових середовищ / **М. М. Шуриберко**, М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: VI Міжнародна науково-практична конференція, 14–15 листопада 2019 р., м. Київ, 2019. – С. 223–226.

## SUMMARY

*Shuryberko M. M.* Water conditioning for resource-efficient ecologically safe water circulation systems. – Qualified scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the degree of PhD on specialty 101 "Ecology". – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2020.

The dissertation is devoted to solving the problems of reducing the ecological danger in the operation of water circulation systems in industry. Available salts and gases dissolved in water cause corrosion of metals and deposits of scaling products on the walls of equipment. This, in turn, leads to significant costs for the operation and repair of the equipment, as well as an increase in the volume of discharge of purge water into the hydropower network and, consequently, an increase in the volume of fresh water intake. To improve the efficiency of water use in water circulation systems, it is recommended to use corrosion inhibitors and scale formation. Redoxites based on ion-exchange materials are also used to stabilize water, which reduce the corrosive aggressiveness of water.

The first section describes current water conditioning methods for water circulation systems. These systems use water softening processes using chemical and physico-chemical methods, which have their advantages and disadvantages.

The presence of calcium and magnesium salts in water causes various problems when used in industrial applications. Therefore, in the processes of water conditioning use scale stabilizers are used. To remove metal surfaces from scum, etching solutions are used to remove sedimentation. The main requirements for such compositions are their high efficiency, low corrosion aggression, non-toxicity and complex action.

There is also the problem of protecting the equipment from corrosion in contact with highly mineralized water. In the presented work, researches have been conducted to reduce the corrosive aggressiveness of such media.

The processes of corrosion destruction of equipment and pipes are exacerbated by the presence of dissolved corrosive gases in water. Basically, it is oxygen dissolved in water. It is characterized by a twofold effect on corrosion processes: as a passivator – promotes the formation of a passivation protective film and as an active depolarizer – causes a corrosion enhancement. Physical, chemical methods and the use of redox are used for water deoxidation. The most promising method is the use of redox.

The second section of the dissertation presents the objects and methodology of the research, which includes the description, characterization, physicochemical properties of the media, materials and reagents used and presented in the following sections of the dissertation. The objects of study were tap, artesian and sodium-cationic water, and each model solution. The section describes methods for studying the stabilization of natural water, corrosion processes, modification of ionites by compounds of chemical elements of variable valence, and processes of water oxidation on modified sorbents. Methods for control of physicochemical processes and concentrations of substances in water are presented.

The third section presents the results of the development and evaluation of the effectiveness of corrosion inhibitors and scale formation for industrial water circulation systems.

New inhibitors of corrosion and scale formation using available reagents have been developed that provide water stability against sedimentation at 95–100 % and high efficiency of steel protection against corrosion in aerated environments at 90–98 %. In efficiency, they are not inferior to the best known stabilizers of scale formation – oxy-ethylenediphosphonic and nitrilotrimethylphosphonic acids, both in fresh and mineralized environments in a wide range of temperatures.

It is shown that all compositions of etching solutions, which are based on hydrochloric, sulfuric, phosphoric acids in the presence of urotropin or uro-tropin with thiourea, have more corrosive aggressiveness than water-borne water. The least corrosive aggressiveness among the considered variants is characterized by the composition R-29, which is created on the basis of orthophosphoric acid and is used as a reagent for the removal of products on-boiling - carbonates and calcium sulfates.

It is proved that the solubility of calcium carbonate and calcium sulfate differ substantially. Hydrochloric acid has the highest solubility in calcium sulfate among dissolved acids. Despite the lower solubility of calcium sulfate in phosphonic acids compared to hydrochloric acid, their use for washing equipment is appropriate, since these compounds are effective stabilizers of scaling and corrosion inhibitors of metal.

The efficiency of using the developed composition R-33 as a scale stabilizer for highly mineralized waters is evaluated. Experimental and industrial tests of the salt deposition inhibitor R-33 for the protection of equipment GZNG №3 (GZ-3) and GTU-3 "Strutin" of NGVU "Dolynanftogaz" were carried out. The industrial introduction of the R-33 mixture is recommended for the protection of pipelines and equipment at Dolynanftogaz.

Corrosive aggressiveness of compositions of different water-oil-mineral composition was determined. Mineralized aqueous solutions have been shown to be more corrosive to corrosion than their petroleum compositions. It is shown that alkyimidazoline-based inhibitor provides high efficiency of corrosion protection of steel in mineralized water-oil emulsions at temperatures from 30 °C to 80 °C. It has been found that alkyimidazoline-based inhibitors in water-organic emulsions based on mineralized water and petroleum ether are effective only at low temperatures.

The fourth section of the dissertation presents the results of the development of new systems of water desalination for thermal power plants.

Advantages and disadvantages of redox in  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$ -form modified with  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in the process of water deoxidation are presented. The modified CU-2-8 and Dowex Mac-3 cations in the  $\text{Fe}^{2+}$ -form have been shown to be highly resilient. With increasing mineralization of water, this is accompanied by the leaching of iron ions from the ionite, which in turn significantly complicates the process of regeneration of redox.

It is shown that the sorption of sulfite anions on highly basic anionites in salt form depends on the concentration of sodium sulfite solution. It is established that during the treatment under dynamic conditions of weak acid anionites in salt and basic form with solutions of sodium sulfite and bisulfite the capacity of sulfites increases with increasing concentration of solutions.

The capacity of the AV-17-8 anionite by sulfite anions from sodium metabisulfite solutions was determined. It is shown that the sorption capacity does not depend on the anion exchange rate, but is determined by the initial concentration of metabisulphite on-trio. Iodometric estimation of the restorative ability of the anion exchanger AV-17-8, depending on its shape, when modified with sodium metabisulphite, and high values under all conditions were noted

The effect of anions dissolved in the water to be decontaminated on anionites in sulfite form is determined. Sulphates and chlorides have been shown to be removed from partial water, sometimes with little desorption of sulphite anions.

The efficiency of one-stage water oxidation with the help of M3 redox was determined. It has been shown that two-stage stabilization treatment, which includes water oxidation and its subsequent sodium cation, is more effective. It has been found that when softened water is used, the efficiency of water deoxidation on the filter filled with redoxite and the kata-exchange filter in the  $\text{Na}^+$ -form increases, as does the efficiency of extracting iron ions. The effect of filtration rate on the processes of water deoxidation and removal of iron ions were investigated. The inverse linear dependence of the removal efficiency of the compounds on the filtration rate is shown.

On the basis of the results of the research, a principle scheme for the installation of water decontamination for steam production and heat supply networks was developed. The presented scheme allows to obtain completely de-oxygenated demineralized water. It also involves the conversion of all liquid waste into products that can be used in the same technology.

**Key words:** water conditioning, water circulation systems, water stabilization, corrosion and scale formation inhibitors, redox, deoxygenation of water

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНІ МЕТОДИ КОНДИЦІОНУВАННЯ ВОДИ ДЛЯ ВОДОЦИРКУЛЯЦІЙНИХ СИСТЕМ .....	25
1.1 Засоби і методи кондиціонування води для водоциркуляційних систем охолодження .....	25
1.1.1 Використання хімічних та фізико-хімічних методів пом'якшення води для водоциркуляційних систем охолодження .....	26
1.1.2 Застосування стабілізаторів накипоутворення в процесах кондиціонування води. Використання травильних розчинів для очищення металевих поверхонь від накипу та корозії .....	30
1.1.3 Антикорозійна обробка мінералізованих вод в умовах виробництва.....	36
1.2 Методи та засоби знекиснення води в умовах кондиціонування для систем теплопостачання та енергетичних систем.....	40
1.2.1 Фізичне та хімічне знекиснення води .....	41
1.2.2 Застосування редокситів для знекиснення води.....	45
Висновки до розділу 1 .....	50
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	51
2.1 Об'єкти досліджень.....	51
2.1.1 Водні середовища .....	51
2.1.2 Іонообмінні матеріали та реагенти.....	54
2.2 Методи досліджень .....	56
2.2.1 Дослідження процесів стабілізації природної води .....	56
2.2.2 Дослідження корозійних процесів .....	57
2.2.3 Модифікування іонітів сполуками хімічних елементів змінної валентності .....	59
2.2.4 Знекиснення води на модифікованих сорбентах .....	60

2.3 Прилади та обладнання, використані в роботі.....	65
2.4 Математична обробка експериментальних даних .....	65
Висновки до розділу 2 .....	66
<b>РОЗДІЛ 3 ЗНИЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ПРИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ</b> <b>ВОДОЦИРКУЛЯЦІЙНИХ СИСТЕМ У ПРОМИСЛОВOSTІ .....</b>	<b>67</b>
3.1 Оцінка рівня екологічної небезпеки при експлуатації водоциркуляційних систем .....	69
3.2 Синтез інгібіторів корозії та накипоутворення.....	77
3.3 Оцінка ефективності стабілізаторів накипоутворення у водних середовищах .....	80
3.3.1 Оцінка ефективності інгібіторів при запобіганні утворенню карбонатних відкладень .....	81
3.3.2 Застосування інгібіторів осадковідкладень у високомінералізованих розчинах.....	89
3.4 Визначення ефективності сульфонатних та фосфонатних реагентів як інгібіторів корозії металів.....	102
3.5 Розробка реагентів для видалення осадів з трубопроводів та обладнання водоциркуляційних систем та систем водовідведення .....	108
3.6 Інгібітори корозії сталі у водо-нафтових середовищах .....	120
Висновки до розділу 3 .....	131
<b>РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА НОВИХ СИСТЕМ ЗНЕКИСНЕННЯ ВОДИ ДЛЯ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК .....</b>	<b>134</b>
4.1 Переваги та недоліки редокситів, отриманих при модифікації катіонітів сполуками заліза.....	137
4.2 Знекиснення води на аніонітах в сульфідній формі .....	142
4.2.1 Оцінка ефективності редокситів на основі аніонітів в сульфідній формі.....	142
4.2.2 Залежність ємності аніонітів по сульфід-аніонах від умов їх сорбції .....	145

4.2.3 Оцінка впливу аніонів, розчинених у воді, на десорбцію сульфит-аніонів із аніонітів.....	156
4.3 Створення нових матеріалів для видалення кисню з води .....	161
4.4 Математичний опис процесів знекиснення води із застосуванням залізовмісного редокситу МЗ та катіоніту КУ-2-8 в Na <sup>+</sup> -формі при різних швидкостях фільтрування .....	168
4.5 Комплексна технологія знекиснення води .....	171
Висновки до розділу 4 .....	173
ВИСНОВКИ.....	176
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ .....	179
Додаток А.....	205
Додаток Б .....	211
Додаток В.....	221



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВЗ – відновлювальна здатність;

Д – доза інгібітора;

ДМСФН – натрієва сіль диметилсульфонатфосфінової кислоти;

ДМФК – диметилфосфінова кислота;

Ж – жорсткість води;

КМЦ – карбоксиметилцелюлоза;

Л – лужність води;

МДСН – метилдисульфонат натрію;

НТМФК – нітрилтриметилфосфонова кислота;

ОЄ – обмінна ємність;

ОЕДФК – оксиетилендифосфонова кислота;

ПАА – гідролізований поліакриламід;

ПЕ – протинакипний ефект;

ПОДЕ – повна обмінна динамічна ємність;

СЕ – стабілізаційний ефект;

$j$  – коефіцієнт зниження швидкості корозії;

$K_r$  – коефіцієнт гальмування;

$m$  – маса;

$R_p$  – поляризаційний опір;

$t$  – час;

$T$  – температура;

$V$  – об'єм;

де  $V'$  – швидкість корозії металів у воді без інгібітору, мм/рік;

$V_i'$  – швидкість корозії металів у воді з інгібітором, мм/рік.

$Z$  – ступінь захисту від корозії.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Україна відноситься до держав з обмеженими водними ресурсами. Значна частина природної води використовується в промисловості, яка в останні роки займає перше місце як по забору води так і по скиду стічних вод. Приблизно 80 % води в енергетиці та промисловості використовуються в водоциркуляційних системах охолодження. При сучасних підходах, коли вода в системі подається без попередньої підготовки, значну її частину (від 8 до 30 %) скидають у водойми для підтримання сольового балансу. При цьому паралельно відбувається забруднення води іонами міді та цинку, які вививаються з мідних і латунних конденсаторів, а також теплове забруднення водойм. Тому важливим завданням є стабілізаційна обробка води перед її використанням в системах водоспоживання.

Для підвищення ефективності використання води в водоциркуляційних системах проводять попереднє пом'якшення води, що подається в системи та використовують інгібітори корозії та накипоутворення. Основними вимогами до таких інгібіторів є забезпечення високої ефективності при малих дозах та незначній їх собівартості. Інгібітори повинні забезпечувати захист металів від корозії та знижувати швидкість відкладення накипу на поверхні теплообмінного обладнання та трубопроводах. Відомі реагенти не завжди і не зовсім відповідають всім існуючим вимогам (вони малоефективні, нестійкі, надто дорогі), тому є необхідність у розробці недорогих, ефективних інгібіторів корозії та накипоутворення.

В останні роки значної популярності на підприємствах набуває метод зменшення корозійної агресивності води для замкнутих водоциркуляційних систем за допомогою застосування редокситів. Ефективність цього методу залежить від багатьох факторів: форми та типу модифікованого редокситу, складу вихідної води. Використання редокситів забезпечить можливість більш ефективно проводити процес знекиснення води, що в свою чергу знизить економічні витрати на експлуатацію обладнання.

Таким чином, при успішному вирішенні проблем стабілізаційної обробки води вирішується завдання переходу до замкнутих систем водоспоживання, захисту трубопроводів від корозії, ресурсозбереження та раціонального використання водних ресурсів, захисту природних водойм від техногенного впливу, що в цілому сприятиме відновленню природних водойм.

**Зв'язок роботи з науковими роботами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась відповідно до плану наукової роботи кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та ініціативної теми «Розробка технологій для захисту довкілля від забруднення токсичними скидами та відходами» (номер держреєстрації 0115U006711), також госпдоговірних тем «Розробка технології знекиснення води» (2016 р.); «Розробка та затвердження технічних умов на аніоніт в сульфітній формі для технології знекиснення води» (2017 р.). Робота відповідає напряму прикладних наукових досліджень КПІ ім. Ігоря Сікорського «Створення високоефективних, екологічно чистих, енерго- та ресурсозберігаючих технологій і обладнання у машинобудуванні, хімічній, легкій, нафтопереробній промисловості, промисловості будівельних матеріалів, розробки об'єктно-орієнтовних систем, конструкційно-технологічного моделювання та забезпечення якості й надійності прогресивної техніки».

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є створення нових високоефективних реагентів та технологій стабілізаційної обробки води для забезпечення раціонального використання водних ресурсів шляхом створення замкнутих екологічно безпечних систем водоспоживання.

Для дослідження цієї мети поставлені такі задачі:

- створення та визначення ефективності нових інгібіторів корозії металів і стабілізаторів накипоутворення для вод різного хімічного складу;
- розробка та оцінка ефективності композиційних реагентів для видалення осадів з трубопроводів та обладнання водоциркуляційних систем і систем водовідведення;

- отримання редокситів шляхом модифікації катіонів сполуками заліза, аніонітів сульфітом, бісульфітом та метабісульфітом натрію;
- визначення ємності редокситів по кисню в залежності від умов сорбції і способу їх модифікації;
- створення нових альтернативних матеріалів для знекиснення води, оцінка відновлювальної здатності створених редокситів в процесах знекиснення води в залежності від характеристик вихідної води та умов процесу.

Об'єкт дослідження – комплексна обробка води для ресурсозберігаючих екологічно безпечних водоциркуляційних систем в промисловості.

Предмет дослідження – процеси знекиснення води та застосування інгібіторів корозії металів та стабілізаторів накипоутворення у водних середовищах.

**Методи дослідження.** Дослідження проводились з використанням іонообмінних, реагентних методів очищення води. Для контролю фізико-хімічних процесів та вимірювання концентрацій речовин у воді застосовували титриметричний, спектрофотометричний та потенціометричний методи аналізу. Оцінку ефективності інгібіторів корозії проводили в статичних і динамічних умовах. Швидкість корозії контролювали методом поляризаційного опору, в окремих випадках масометричним методом. Оцінку якості проведених лабораторних досліджень та достовірності експериментальних даних проводили за допомогою математичних методів обробки даних.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У результаті виконання комплексу досліджень з метою отримання високоякісних вод для замкнутих систем водокористування було вперше:

- синтезовано нові інгібітори корозії та накипоутворення з використанням доступної сировини, створено протикорозійні органовмісні композиції, визначено ефективність розроблених реагентів при стабілізаційній обробці мало-мінералізованих, високомінералізованих та водно-нафтових сумішей в широкому діапазоні температур;

- визначено залежності стабільності технічних вод щодо осадковідкладень, їх корозійної активності від хімічного складу води, реакції середовища, температурного режиму, рівня мінералізації, типу та концентрації інгібітора;
- вивчено процеси осадковідкладень, розчинення осадів в залежності від умов їх формування, хімічного складу, типу композицій травильних розчинів, їх корозійної активності, визначено умови запобігання корозії металевих елементів в процесах промивки трубопроводів та теплообмінних установок;
- досліджено ефективність процесів знекиснення води в залежності від типу редокситу, умов його модифікування, характеристик води, що знекиснюється, тривалості фільтроциклів та умов регенерації сорбційного завантаження;
- розроблено новий тип редокситу на основі залізовмісного фільтрувального завантаження, що забезпечує глибоке знекиснення води незалежно від початкових концентрацій кисню у воді, збільшенні тривалості фільтроциклу у порівнянні із редокситами на основі катіонітів та аніонітів у 5–10 разів без використання реагентів в процесах регенерації.

**Практичне значення одержаних результатів.** Запропоновано ряд ефективних інгібіторів корозії сталі та стабілізаторів накипоутворення, отриманих з доступних реагентів, які забезпечують створення ресурсозберігаючих систем водокористування в промисловості та зменшення використання природної води.

Створено композиції травильних розчинів для зняття продуктів накипоутворення, показник руйнування хімічно осадженого гіпсу якого складає не менше 90 %.

Запропоновано використання модифікованих іонообмінних смол для знекиснення води, визначено умови їх отримання, встановлено закономірності процесів видалення розчиненого кисню з води.

Запропоновано маловідходну технологію знекиснення води для виробництва пари та мереж теплопостачання.

Проведено дослідно-промислові випробування інгібітора солевідкладення Р-33 для захисту обладнання ГЗНГ№3 (ГЗ-3) та ГТУ-3 «Струтин» НГВУ

«Долинанافتогаз». Рекомендовано промислове впровадження суміші Р-33 для захисту трубопроводів та обладнання на «Долинанافتогаз».

Проведено випуск та випробування дослідної партії інгібітора солевідкладення на ПАТ «Київський завод РІАП» та затверджено актом від 13.01.2017 № 1.

Встановлено та апробовано установку знекиснення води для підживлення парового котла підприємством ТОВ «Аква Форсайт», що засвідчується відповідним актом впровадження установки з підготовки води для підживлення парових котлів.

Результати дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі під час проведення лабораторних занять для спеціальностей 101 «Екологія» та 161 «Хімічні технології та інженерія», що засвідчено актом впровадження.

**Особистий внесок здобувача.** Критичний аналіз стану проблеми і вибір напрямку досліджень практично повністю виконаний здобувачем і погоджений з керівником дисертації. Основні результати дисертаційної роботи, їх узагальнення, обробка та аналіз отриманих результатів безпосередньо автором.

В наукових працях [1–18], написаних у співавторстві, здобувачеві належить:

- розроблено нові інгібітори корозії та накипоутворення з використанням сульфіту, бісульфіту та метабісульфіту натрію та проведено дослідження ефективності їх використання [3–4, 7–9, 13, 15–16];

- досліджено та оцінено ефективність реагентів для стабілізаційної обробки води [6, 12, 14];

- визначено корозійну агресивність різного водно-нафто-мінерального складу та розроблено нові композиції для зниження корозійної агресивності таких водно-нафто-мінеральних розчинів [5, 18];

- проведено дослідження знекиснення води на модифікованих катіонітах та визначена відновлювальна здатність редокситів [10];

- досліджено процеси сорбції та десорбції на аніобмінних редокситах [2, 11];

– розроблено редоксит на основі залізомістких композитів для знекиснення води та проведено дослідження ефективності [1, 17].

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення, наукові результати теоретичних та експериментальних досліджень за напрямком дисертації були апробовані та представлені на 7 міжнародних конференціях та 4 всеукраїнських науково-практичних конференціях, а саме: IV Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2016 р.); VI Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (м. Ірпінь, 2016 р.); III Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи (ЕПК – 2017)» (м. Ірпінь, 2017 р.); V Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2017 р.); VII Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (м. Ірпінь, 2017 р.); International research and practice conference «Modern methods, innovations, and experience of practical application in the field of the technical sciences» (Radom, Republic of Poland, 2017); IV Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи (ЕПК – 2018)» (м. Ірпінь, 2018 р.); XX Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 2019 р.); Міжнародний науковий симпозіум «Тиждень еколога – 2019» (м. Кам'янське, 2019 р.); III Міжнародна науково-практична конференція «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки» (м. Київ, 2019 р.); VI Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2019 р.).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 18 наукових праць, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (з них 1 стаття у

іноземному науковому виданні, 5 – у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз, з яких 2 індексуються в наукометричній базі Scopus), 1 патент України на корисну модель, 11 тез доповідей в збірниках матеріалів конференції.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг складає 225 сторінок. Обсяг основного тексту становить 178 сторінок, з яких 27 сторінки повністю заповнені рисунками та таблицями. Робота містить 27 таблиць, 53 рисунки, 3 додатки, об'єм бібліографії складає 219 джерела.



## РОЗДІЛ 1

### СУЧАСНІ МЕТОДИ КОНДИЦІОНУВАННЯ ВОДИ ДЛЯ ВОДОЦИРКУЛЯЦІЙНИХ СИСТЕМ

На сьогоднішній день потужності підприємств кожного року збільшуються, що в свою чергу призводить до збільшення використання об'ємів води. Промислові підприємства витрачають великі об'єми води, а деякі з них потребують безперервної подачі води. Витрата води підприємствами в десятки разів перевищує кількість води, що споживає населення. Якість і кількість води для потреб виробництва залежать від багатьох факторів: джерел водопостачання, характеру виробництва, технологічної схеми процесів та обладнання, яке використовується. Ці фактори можуть змінюватися в дуже широких діапазонах. Вимоги до якості води часто визначають ймовірні схеми водопостачання і відповідно питоме водоспоживання.

Основним завдання водогосподарського комплексу є забезпечення водоспоживання промисловості та комунального господарства, що становить близько 40 % загального водоспоживання. Тому для України актуальною проблемою залишається забезпечення постійно зростаючого водоспоживання населення й промисловості.

#### **1.1 Засоби і методи кондиціонування води для водоциркуляційних систем охолодження**

Основна частина води (приблизно 80 %) в енергетиці та промисловості використовується у водоциркуляційних системах охолодження. При відсутності попередньої обробки води для систем охолодження з метою підтримки сольового балансу в системі щодоби в гідросферу скидається від 8 до 30 % води. При цьому спостерігається фізичне (теплове) та хімічне (іонами міді та цинку, що вимиваються з мідних і латунних конденсаторів) забруднення водою.

З іншого боку, важливим питанням залишається захист металевих конструкцій від корозії у воді та водних розчинах. Висока корозійна агресивність середовищ призводить до значних витрат матеріалів, води та енергії.

Тому першочерговим завданням є створення ефективних способів кондиціонування води. Це дозволить перейти до замкнутих систем охолодження, що, в свою чергу, забезпечить скорочення забору свіжої води для потреб промислових об'єктів та зменшення об'ємів промислових стічних вод [19].

### **1.1.1 Використання хімічних та фізико-хімічних методів пом'якшення води для водоциркуляційних систем охолодження**

При розробці реагентної технології пом'якшення води основною задачею є інтенсифікація роботи споруд та здійснення процесу при більш низьких температурах [20].

Реагентний метод [21] заснований на додаванні у воду малорозчинних сполук, що легко вилучаються. В залежності від реагенту, що використовують, розрізняють вапняний, содовий, натрієвий та фосфатний способи пом'якшення води. При цьому солі кальцію та магнію переходять у нерозчинні сполуки і випадають в осад. Цей метод виправданий при відносно великих витратах води, оскільки пов'язаний з вирішенням ряду специфічних проблем, таких як: фільтрація осаду, точне дозування реагенту.

При застосуванні для стабілізації води [22] вапна, крейди та мармуру підвищується загальна жорсткість води. Неточне дозування їдкого натру, вапна та соди може призвести до різкого підвищення рН, що позначиться на ході коагуляції. При введенні розчинів цих реагентів у змішувач можливо підвищення кольоровості оброблюваної води за рахунок того, що при підвищенні рН посилюється забарвлення гумінових речовин.

Для стабілізації очищеної води можуть застосовуватися комбіновані фільтри, складені із звичайного піщаного завантаження і шару мармурової крихти висотою до 400 мм з крупністю зерен 1–3 мм (фільтр Л.А. Кульської і І.Т. Ба-

рановського). Застосування карбонатних порід забезпечує більш спокійне протікання процесу стабілізації, так як при цьому не спостерігається різкого підвищення рН при коливаннях дозувань.

Глибина пом'якшення вапнуванням визначається розчинністю карбонату кальцію та гідроксиду магнію; при спільній присутності у воді  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  теоретично глибина пом'якшення при температурі 0 °С складає 0,55 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а при температурі 80 °С – 0,23 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Практично, вода, пом'якшена за допомогою вапняного або вапняно-содового способів, має залишкову жорсткість не менше 0,5–1,0 мг-екв/дм<sup>3</sup> через здатність карбонату кальцію та гідроксиду магнію утворювати перенасичені розчини. Вапняний спосіб застосовують у тому випадку, коли необхідно зменшити лужність вихідної води, при цьому спостерігається еквівалентне зменшення жорсткості. При введенні у воду гідроксиду кальцію відбувається зв'язування розчиненої у воді вугільної кислоти з утворенням бікарбонатних іонів. Потім вони переходять у карбонатні, які, реагуючи з присутніми в розчині катіонами кальцію, випадають в осад. Магній осідає паралельно у вигляді гідроксиду магнію [21].

Використання в якості сполук лужних металів  $\text{K}_2\text{CO}_3$  та  $\text{KOH}$  згідно з [22] дозволяє інтенсифікувати процес пом'якшення води. Так, наприклад, після введення у воду з вихідної жорсткістю 12 мг-екв/дм<sup>3</sup> (у дві проби) по 0,2 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і витримки протягом 2 годин у воду ввели рівні кількості (по 0,2 г/дм<sup>3</sup>)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , проводячи щогодини виміри жорсткості води. Ці виміри показали, що в пробі з добавкою  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  зниження жорсткості відбувається повільніше, ніж в пробі з добавкою  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Відомий спосіб [23] пом'якшення природних вод вапнуванням з подальшою подачею отриманої реакційної суміші у шар вуглецевого матеріалу (подрібнений антрацит) з розміром зерен 0,2–0,3 мм під тиском знизу вгору. При цьому зерна вуглецевого матеріалу, обволікаючись  $\text{CaCO}_3$ , збільшуються в об'ємі і періодично (1–2 рази на тиждень) замінюються новими [24].

Недоліком відомого способу очищення питної води від солей жорсткості є низька ефективність очищення, тому що застосовуваний вуглецевий матеріал

– антрацит – не має сорбційних властивостей, тому тонкодисперсна суспензія часток  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{MgCO}_3$ ) виноситься з потоком води.

У роботі [25] описані переваги процесу пом'якшення води вапном у вихровому реакторі, який забезпечує підвищення ефективності кристалізації карбонату кальцію на затравочному матеріалі до 90–95 % при інтенсивності змішування потоків, що характеризується величиною критерію Пеклі, рівним 2,4.

Для підвищення ефективності содово-вапняного методу пом'якшення питної води запропонована [26] попередня вакуумна дегазація, при якій знижується концентрація  $\text{CO}_2$  у воді. Після пом'якшення вода аерується для покращення смакових властивостей.

Для глибшого пом'якшення води (до 0,04–0,05 мг-екв/дм<sup>3</sup>), попередньо оброблена іншими способами вода фосфатується при температурі вище 100 °С. При введенні тринатрійфосфату або динатрійфосфату протікають реакції утворення важкорозчинних фосфорнокислих солей кальцію або магнію [21].

Авторами [27–32] запропоновані різноманітні композиції та способи пом'якшення води, які засновані на використанні спеціальних фільтрів. Вони мають свої переваги, але також мають ряд недоліків.

У процесах іонообмінного пом'якшення води жорстка вода проходить через спеціальні фільтри, всередині яких засипані іонообмінні смоли.

Принцип пом'якшення та водоочищення методом іонного обміну полягає в тому, що іонообмінна смола, вступаючи в реакцію з розчиненими у воді солями, віддає іони. Основна причина обміну частками між жорсткою водою і фільтруючим завантаженням полягає в різниці концентрації іонів.

Важлива властивість іонообмінного матеріалу – це його здатність до регенерації. Регенерація допускає тривале, до декількох років, використання одного завантаження [33, 34].

Відомий спосіб одночасного знезалізнення і пом'якшення води, що включає пропускання води через завантаження з іоніту, зокрема з сульфокатіоніта в  $\text{H}^+$ -формі [35]. Недоліком відомого способу є порівняно низький ступінь знезалізнення (60–70 %) при початковій концентрації заліза у воді 150–350 мкг/дм<sup>3</sup>.

Найбільш близьким до запропонованого способу є спосіб одночасного пом'якшення і знезалізнення води, що включає пропускання води через завантаження, яка складається з суміші активованого вугілля та іонітів: карбоксильного катіоніта, сульфокислотного катіоніта і сильноосновного катіоніта [36]. Однак даний спосіб при незначній глибині пом'якшення не забезпечує високу глибину і ступінь знезалізнення води.

В роботі [37] проведено порівняльні дослідження сильнокислотного волокнистого іоніту ФІБАН К-1 і гранульного КУ-2-8 у процесах пом'якшення води з модельних розчинів. Визначено вплив висоти шару іоніту, щільності пакування волокнистого матеріалу в колонці, що відповідає об'ємній ємності й швидкості потоку розчину на ефективність видалення іонів кальцію з модельного розчину жорсткої води.

Інший варіант промислового пом'якшення води – це застосування змішаних систем зворотного осмосу. Як приклад тут можна навести електрохімічний прилад. Працює на суміші реагентного і безреагентного пом'якшення. Основу складають спеціальні сердечники, які робляться з певних матеріалів. Останні під впливом електричного струму починають розчинятися.

Ще один варіант промислового пом'якшення води – застосування зворотного осмосу і нанофільтрації. Фільтрування відбувається через спеціальну мембрану, де величезна кількість отворів з діаметром не більше молекули води. Завдяки перепадам тиску вода всі свої домішки залишає за межами мембрани. Ступінь очищення дуже високий. Якщо поміняти мембрану, то можна отримати воду з іншим ступенем жорсткості або мінералізації. У цього способу промислового пом'якшення води є свої недоліки. По-перше, дорого коштує. По-друге, нанофільтрація надзвичайно чутлива. Тому в обов'язковому порядку воду в прилад потрібно поставляти тільки підготовлену. Застосування додаткових іонообмінних фільтрів здорожує установку. Найбільш часто осмос використовують в хімічній і фармакологічній промисловості для отримання якісної питної води [33].

### **1.1.2 Застосування стабілізаторів накипоутворення в процесах кондиціонування води. Використання травильних розчинів для очищення металевих поверхонь від накипу та корозії**

Одним зі шляхів створення ефективних способів кондиціонування води є застосування в процесах водопідготовки інгібіторів корозії металів та стабілізаторів накипоутворення. Основними вимогами до сучасних композицій є їх висока ефективність, комплексність дії та нетоксичність [38]. Тобто інгібітори, які застосовуються в циркуляційних системах, повинні забезпечувати захист металів від корозії й одночасно зменшувати відкладення накипу на поверхні теплообмінного обладнання.

Іони кальцію та магнію є основними компонентами накипоутворення в різних джерелах води, особливо морських. Накип солей кальцію і магнію викликає проблеми при різних промислових операціях, таких як: установка зворотного осмосу, нагрівальна одиниця багатоступеневої фреон-дистиляції, концентраційна робота гірничо-металургійної промисловості міді, моторна вода, система охолодження води в енергетичній промисловості [39].

Загалом, накипоутворення впливає на ефективність роботи, що призводить до збільшення витрат на виробництва, а також витрат на технічне обслуговування обладнання. Контроль рН, застосування стабілізаторів накипоутворення та нанофільтраційна обробка води впроваджуються в якості промислових операцій для запобігання накипоутворення на підприємствах. Однак недоліки цих технологій можуть змусити шукати альтернативні технології, які можуть бути потенційно ефективними [39].

Використання хімічних реагентів – інгібіторів накипоутворення, які уповільнюють процеси нуклеації та росту кристалів, дозволяє знизити швидкість утворення осаду чи прискорити розчинення кристалів. Дослідження останніх років по впливу інгібіторів на кінетику росту кристалів карбонату кальцію, їх морфологію та ефективність суттєво розширили уявлення про механізм цієї взаємодії. Один з механізмів ґрунтується на явищі «порогового» або субстехіоме-

тричного ефекта, коли розчин знаходиться в перенасиченому стані без утворення осаду внаслідок блокування центрів кристалізації молекулами інгібітора. Другий можливий механізм дії антискалантів заснований на морфологічній зміні структури кристалічного осаду завдяки адсорбції інгібітора на поверхні зародків кристалів, які утворилися, що знижує швидкість їх росту [40].

У роботі [41] запропонований нефосфористий сополімер, сополімер акрилової кислоти і ізопренілполіетоксікарбоксилата, які синтезують і використовують в якості багатофункціонального інгібітора накипу для карбонатів кальцію, сульфатів і фосфатів кальцію.

У порівнянні з декількома діючими комерційними інгібіторами дана композиція має чудову здатність контролювати осадження кальцію, з пригніченням утворення  $\text{CaCO}_3$  приблизно на 88,67 % і пригніченням утворення  $\text{CaSO}_4$  на 97,07 % при дозах 8 і 3 мг/дм<sup>3</sup> відповідно. Композиція також зберігає чудову здатність запобігати утворенню  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  з ефективністю інгібування 98,92 % при концентрації 4 мг/дм<sup>3</sup>.

Новий антискалант (акрилова кислота - щавлева кислота - металліметоксіполіетіленгліколь, [AA-HPEZ]) синтезували за допомогою радикальної сополімеризації. Здатність полімеру зменшувати накип карбонату кальцію і сульфату кальцію тестували методами статичного накипоутворення. Ефективність інгібування AA-HPEZ в шкалах  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{CaSO}_4$  становила 90,6 % і 100 %, відповідно при дозах 8 і 4 мг/дм<sup>3</sup> [42].

Для інгібування накипу на поверхні мембрани зворотнього осмосу раціонально використання методу [43], в якому значення рН на вході корегується шляхом продувки  $\text{CO}_2$ . Це викликає збільшення розчинності неорганічних солей у воді й як наслідок – виділення основних іонів у потоці концентрату. Крім того,  $\text{CO}_2$  визнаний більш екологічно чистим, ніж антискаланти, оскільки побічні продукти в потоці концентрату відсутні.

Запропоновано спосіб стабілізаційної обробки води, який передбачає введення нітрлотриметилфосфонової кислоти або двооксипро-панолтетраметилефосфонової кислоти і солі цинку. Їх вводять у вигляді комплексної сполуки з

наступним додаванням нітриту натрію і галогеніду лужного металу при співвідношенні, %:

1. Нітрилотриметилфосфонат цинку або двоокиспропанолтетраметиленфосфонат цинку  $30 \div 70$ ;

2. Нітрит натрію  $10 \div 40$ , галогенід лужного металу  $20 \div 60$  [44].

В патентах [45–69] використовують різні інгібітори накипоутворення. Проте дані комплекси запобігають солевідкладень тільки у вузькому інтервалі умов і мають обмежену сферу застосування.

Відомий спосіб інгібування накипоутворення і корозії сульфованими орґанофосфонатами [70]. Спосіб призначений для гальмування або запобігання утворення осаду на поверхнях, що контактують з водою, що має показник концентрації іонів водню (рН) не менше 7,5. Спосіб включає додавання до води сульфованих орґанофосфонатів. Недоліком даного способу є обмежена область застосування, обумовлена відсутністю контролю вмісту у воді іонів, що беруть участь в утворенні солевідкладень.

В патенті [71] представлений інгібітор корозії та накипоутворення на основі полімерів, які біологічно розкладаються.

Відома маса стабілізаторів накипоутворення на основі оксиетилендифосфонової кислоти [72–78], які відрізняються додаванням різноманітних компонентів типу етиленгліколю, метилового спирту тощо.

У патенті [79] описані N-біс (фосфонометіл) амінокислоти і їх використання для контролю утворення відкладень карбонату кальцію у воді.

Відомий спосіб запобігання мінеральних відкладень і біообростання шляхом введення композицій орґанофосфоната і його комплексу, який містить мідь, при їх мольному співвідношенні 5:1 – 1:1 [80].

У патенті [81] описано спосіб запобігання осадоутворення, корозії і біообростання в системах водопостачання шляхом введення в оброблювану воду гексаметилендіамінтетраметиленфосфонової кислоти та її металмісткого комплексонату.



Більш перспективними для практичного застосування є композиції, які виявляють інгібуючі властивості як проти корозії, так і проти солеутворення. Так, відома композиція [82], що складається з інгібітора корозії, що включає фосфатний інгібітор, фосфонатний інгібітор, суху гігроскопічну сіль лужних або лужноземельних металів неорганічних кислот (сульфати натрію, калію, кальцію, ортофосфати лужних металів) та інгібітора солевідкладень на основі водорозчинних акрилатів з молекулярною масою 3000–20000, неіоногенних ПАР, вибраних з ряду поліоксиетильованих ефірів жирних кислот, спиртів, амінів, алкілфенолів. Дану композицію інгібітора корозії і солевідкладень пропонують виробляти у вигляді таблеток. Недоліком даної композиції є необхідність дозування її у системи водообороту в таблетованій твердій формі, що не забезпечує своєчасного і рівномірного розподілу інгібітора у системі. При цьому в зоні розчинення реагентів утворюється висока концентрація фосфатів, що може призвести до випадання фосфатного шламу в мінералізованому водному середовищі. Крім цього, у складі інгібітора містяться речовини, що збільшують мінералізацію оборотної води, зокрема сульфати і карбонати. Сульфати можуть утворювати розчинні сульфати заліза, які підкислюють воду, стимулюючи локальну корозію.

В патенті [83] авторами розроблена композиція, що поєднує інгібуючу активність щодо корозії металів і солевідкладень, яка містить амінотриметиле-нфосфонову кислоту – 35–45 % мас, гідролізований полімалеїновий ангідрид – 18–22 % мас, воду – інше. Проведені випробування показали, що в цьому діапазоні концентрацій композиція інгібує накипоутворення при 150–180 °С в широкому діапазоні рН, виключає біообростання тепломереж, запобігає розвитку корозійних процесів різного походження.

Як реагент для запобігання утворення осадів нерозчинних солей, продуктів корозії на поверхнях технологічного обладнання запропонована композиція, яка забезпечує синергетичний ефект і яка складається з полімеру (полімалеати, поліакрилати, поліметакрилати та їх суміші) і аліфатичного поліаміну з фор-

мулою:  $R[NH-(CH_2)_3]_n NH_2$ , де R – аліфатичний радикал, що містить 12–18 атомів вуглецю,  $n=1-6$ . Переважне співвідношення по сухій речовині: 5–15 % аліфатичного поліаміну та 85–95 % полімеру [84].

Показана [85] можливість використання тетрагідрофталевих кислот, а також їх моноамідів та N-оксиїмідів в якості ефективних інгібіторів накипоутворення в теплообмінних апаратах зворотного водопостачання.

Авторами [86] запропоновано активний корозійно-безпечний дешевий протинакипний реагент, який отримано на базі розчинного у воді полімеру, синтезованого полімеризацією лужного органосилікату (метилсиліконату калію) і кислоти (саліцилової, лимонної або винної), використаних в приблизно рівних масових кількостях. В практичному використанні доза рекомендованого реагенту повинна складати 0,2–50 мг/дм<sup>3</sup>.

Аби уникнути виникнення корозії і відкладень солей твердості рекомендовано використовувати фосфонати [87], фосфонокарбовані кислоти і/або полікарбонові кислоти [88], органічні фосфонати цинку [89], 2-гідроксофосфонооцтову кислоту з концентрацією 0,1–10 мг/дм<sup>3</sup> [90]. Як варіант запропонована розробка інгібування карбонатного та сульфатного накипу кальцію з поліефірного полікарбоксилату [91, 92].

Для запобігання утворення накипу і корозії у водних системах розроблено спосіб обробки води [93], в якому одночасно відбувається підкислення, дозування 14 водорозчинних полімерів, фосфонатів та інших реагентів. Підкислення можна проводити за допомогою CO<sub>2</sub> з будь-якого доступного джерела, наприклад, з димових газів, мінеральних або органічних кислот. В якості водорозчинних полімерів можна використовувати фосфати та поліфосфати. В перелік реагентів, які використовуються для обробки води, можуть входити солі цинку, силікати, хромати, молібдати, лігносульфонати, нітроти, органічні кислоти та інші.

Серед основних напрямків вирішення проблеми корозії є розробка нового акустичного методу активації біовугілля. У цьому дослідженні розглядалась здатність біовугілля адсорбувати Ni (II) в якості небезпечного забруднювача.

Підвищення його адсорбційної здатності проводилась за рахунок додавання додаткового азоту і фосфористих та кисневмісних ділянок з використанням механізму ультразвукової хімічної модифікації. Для досягнення цієї мети біовугілля було фізично модифіковано низькочастотними ультразвуковими хвилями, було хімічно оброблено фосфорною кислотою, а потім функціоналізовано сечовиною. Кавітація, викликана ультразвуковими хвилями, відлущувала і розривала правильну форму графітових оксидних шарів біовугілля, очищувала гладкі поверхні і збільшувала пористість і проникність вуглецевмісної структури біовугілля [94].

У результаті тривалого використання теплообмінного обладнання на промислових об'єктах металеві поверхні трубопроводів, котлів тощо вкриваються шаром продуктів корозії та карбонатно-сульфатним накипним осадом [95–97]. Самим простим та доступним способом відновлення поверхонь трубопроводів, теплообмінників, котлів є промивання їх кислими розчинами [98, 99].

Проте використання чистих кислот для промивки труб має ряд недоліків. Автори робіт [100–102] підкреслюють небезпечність використання неорганічних кислот як травильних розчинів. Зокрема, застосування сірчаної кислоти [100] призводить до утворення нерозчинного сульфату кальцію, а соляної кислоти [101], через присутність хлоридів, до підвищення агресивності середовища.

Альтернативним варіантом очищення металевих поверхонь від накипу є застосування органічних кислот. Відомо, що сульфамінова кислота (10 % розчин) є ефективним реагентом для очищення труб від продуктів корозії та накипу. Проте, цей розчин є корозійно агресивним по відношенню до сталі 20. Середній поляризаційний опір ( $R_{р\text{ср}}$ ) становить 70 Ом [103].

Авторами [104] пропонується композиція для видалення та запобігання накипу у водних середовищах, яка складається із взятих в стехіометричних співвідношеннях карбонових кислот: лимонної; саліцилової; винної; бензойної; оцтової або їх суміші; аміну (моно-, ди-, триізопропаноламіну, моно-, ди-, триетаноламіну, диетиламіну і їх суміші).

На сучасному етапі фосфонові кислоти є найбільш ефективними стабілізаторами накипоутворення [19, 105]. А їх цинкові солі є найбільш ефективними інгібіторами корозії металу [105, 106]. Проте, невирішеним питання залишається використання даних кислот в якості травильних розчинів.

### **1.1.3 Антикорозійна обробка мінералізованих вод в умовах виробництва**

Проблема захисту металів від корозії у високомінералізованих водах є досить складною. Проведені дослідження показали, що будь-які інгібітори пасиваційного типу – поліфосфати та фосфонати тощо – неефективні або є стимуляторами корозії. Це пояснюється неможливістю утворення пасиваційної плівки на поверхні металу через високу концентрацію хлорид- або сульфат-аніонів. По тій же причині низькою ефективністю характеризуються інгібітори адсорбційного типу. Суттєвого зниження швидкості корозії можна досягти лише при використанні інгібіторів у концентраціях понад 20 мг/дм<sup>3</sup>, що є економічно недоцільним [91].

Також у морських середовищах корозія посилюється через утворенням деструктивних біоплівки, що містять сульфатвідновлюючі бактерії, які сприяють корозії шляхом утворення H<sub>2</sub>S [107]. Корозійно утворені біоплівки часто стійкі до інактивації біоцидами, оскільки бактерії біоплівки захищені матрицею з екзополімерних речовин. Проте біоплівка утворює ендоспори *Paenibacillus polymyxa*, які можуть фактично пригнічувати корозію.

У роботі [107] технологія Solgel та іммобілізовані мікроорганізми об'єднані в унікальне покриття, яке пригнічує корозію на алюмінієвих сплавах, будучи недорогим, ефективним та екологічно чистим. Ендоспори *P. polymyxa* здатні витримувати концентрацію розчинника до 50 % і концентрацію кислоти до 1,5 М та проростати в біотичному золь-гелевому покритті. Дослідження електрохімічної спектроскопії та лінійної поляризаційної стійкості показали, що вкриті ендоспорами покриття демонструють стійкість до корозії.

У роботі [108] визначено фотохімічні склади метанольних екстрактів листя і кореневих частин Анабасіса, оцінено їх впливи в якості зелених інгібіторів корозії м'якої сталі (E24) в нейтральному розчині (NaCl 3,5 %). Фотохімічний скринінг, виконаний для метанольних екстрактів, показав наявність поліфенолів, танінів, алкалоїдів, відновлювальних сполук і слідів білків, каротиноїдів, кумаринів і серцевих глікозидів.

Корозія металів в неелектролітах, в рідких та водно-нафтових середовищах, що не мають електропровідність (нафта, нафтопродукти та інші органічні сполуки), становить небезпеку для резервуарів, трубопроводів та іншого обладнання в системі транспорту та зберігання нафти та нафтопродуктів. Вуглеводні, які входять до складу нафти і моторних палив в чистому вигляді і при відсутності води, неактивні по відношенню до металів. Небезпечними в корозійному відношенні вони стають при наявності в них сірчистих сполук (меркаптанів, сірководню, сірчистого газу тощо) [109].

Корозія металів в нафтопродуктах має свої специфічні особливості і в значній мірі визначається наявністю в них розчиненої і вільної води. В реальних умовах зберігання, транспортування та застосування нафтопродуктів відбувається постійне насичення їх водою і конденсація її на металевих поверхнях. Вміст води в паливах може коливатися в широких межах (від 0,001 до 0,01 % мас.) і залежить від умов експлуатації техніки та від кліматичних факторів [110]. Головним джерелом накопичення води в нафтопродуктах є атмосферна волога, яка при зміні температури нафтопродуктів і стінок резервуарів (паливних баків тощо) конденсується на металевих поверхнях [111].

Гальмування корозії в нафтовій промисловості є економічно важливим і технічно складним процесом. Органічні одношарові інгібітори корозії були ефективно використані для зменшення корозійних станів вуглецевих сталей у виробничих та переробних середовищах [112]. Комбінація коливальної спектроскопії, термодесорбційної спектроскопії та електронно-спектроскопічних методів була використана для вивчення взаємодій молекул інгібіторів корозійної моделі з характерними поверхнями заліза. Розподіл алканетіолу вивчався для

ряду нормальних і заміщених молекул тіолу. Розпад за допомогою  $\beta$ -гідридного елімінування обмежує термічну стійкість нормальних алкантіолів. Метилзаміщення на  $\beta$ -ділянці покращує термічну стійкість і призводить до можливої олігомеризації на поверхні. Олігомеризація також спостерігається при дослідженні розпаду тіофену, що викликає корозійне гальмування цього шару.

Контроль корозії для резервуарів зберігання нафтопродуктів є справжньою проблемою через великі та складні геометрії резервуарів, близькість анодів до дна резервуара, електрична ізоляція тощо.

Проблема ще більше ускладнюється такими положеннями, які система виявлення витоків, вторинна захисна оболонка, спеціальні конструкції фундаменту. Недостатній/невідповідний контроль корозії може становити серйозну небезпеку для навколишнього середовища в разі витoku/просочування сирої нафти з великих резервуарів для зберігання. Для оцінки ефективності рішень в роботах [113–115] було описано різноманітні пропозиції, реалізовані для досягнення ефективного контролю корозії в резервуарах для зберігання нафтопродуктів.

Корозія вуглецевої сталі за наявності змішаних родовищ при застої в умовах морської води є серйозною проблемою. У роботі [26] зразки напівпровідної сталі зі змішаними відкладеннями магнетиту, карбонату кальцію та морського піску, піддавались дії майже дезоксигенової морської води протягом 180 днів. Результати показали більшу корозію під родовищами, ніж в інших місцях.

У морській воді, яка була оброблена фільтрацією та ультрафіолетовим опроміненням, спостерігається менш суворий ефект. Додавання нітрату, який використовується на практиці для контролю росту бактерій  $H_2S$  у нафтових резервуарах, призвело до найбільш агресивної локалізації корозії під родовищами [116].

У статті [117] вивчена корозійна поведінка трубопровідної сталі API X65 у модельній емульсії  $CO_2$ /олія/вода з використанням технології втрати ваги, ме-

тоду потенційно-динамічної поляризації та способу обробки поверхні. Результати показали, що вміст води в емульсіях є основним контролем коефіцієнта корозії сталі API-X65 в умовах багатофазного потоку CO<sub>2</sub>/олія/вода і суттєво впливає на корозійну морфологію.

У промисловості під час процесу очищення поверхні від продуктів корозії та накипу широко застосовуються кислі середовища.

Соляна, сірчана, азотна, фосфорна і оцтова кислоти – це кілька поширених агресивних розчинів, які використовуються для очищення металевих поверхонь.

Проте недоліком застосування таких кислот для відновлення обладнання є їх підвищена агресивність, яка сприяє збільшенню швидкості корозії металу. Кілька типів органічних інгібіторів застосовують для гальмування розчинення металів у кислих середовищах. Наявність гетероатомів (O, S, N і P) і  $\pi$ -електронів у вигляді кон'югації є однією з найбільш характерних особливостей органічних інгібіторів. Ці частини молекул, що містять гетероатом, діють як чудові інгібітори корозії металів і сплавів в агресивних кислотних розчинах [118].

Ідея роботи [119] полягає в повторному використанні водних екстрактів недопалків як інгібіторів корозії для металевої поверхні, так як ці відходи містять велику кількість нікотину, який має властивості інгібірування корозії. Вивчена тенденція інгібірування корозії водними екстрактами недопалків на поверхні заліза в кислому середовищі методами електрохімічної імпедансної спектроскопії і поляризації для аналізу характеристик середовища на залізному електроді.

В останні роки як один з ефективних інгібіторів корозії м'якої сталі в кислих середовищах був зареєстрований поліметіланілін. Беручи до уваги основне обмеження нерозчинності поліметіланіліна РМА, було запропоновано перетворити РМА у водорозчинний композит з використанням підтримучого полімерного полівінілпіролідону, щоб отримати більш високу розчинність і ефективність інгібування корозії. Водорозчинний композитний полі (вінілпіролі-

дон – метиланілін) був синтезований за допомогою хімічної окисної полімеризації на м'яку сталь в 1 М HCl. Отриманий інгібітор показав високий інгібуючий ефект [120].

У роботі [121] запропоновано синтезований водорозчинний полі (N-вінілімідазол) карбоксіметілхітозановий композит (CMCh-g-PVI) з хітозану, який застосовується в якості інгібітора корозії для API X70 в 1 М HCl. Склад CMCh-g-PVI значно зменшив корозію сталі X70 в порівнянні з еквімолярною концентрацією хітозану і карбоксіметілхітозану в тому ж середовищі через утворення стійких захисних полімерних плівок на поверхні металу.

В роботі [122] представлено результати експериментальних досліджень по визначенню швидкості корозії у кислотних водо-органічних розчинниках етиленгліколю, пропіленгліколю, метанолу і етанолу.

Вплив інгібітора Agave Americana Extract (AAE) на корозію м'якої сталі в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> досліджували методом потенціодинамічної поляризації і спектроскопії електрохімічного імпедансу. AAE діє як інгібітор змішаного типу, і ефективність інгібування зростає зі збільшенням концентрації інгібітора до 81,87 % при 2000 ppm. Формування інгібіторної плівки підтверджено аналізами ATR-FTIR і SEM [123].

## **1.2 Методи та засоби знекиснення води в умовах її кондиціонування для систем теплопостачання та енергетичних систем**

Основним робочим тілом, яке контактує з металом трубопроводів, є вода. Процеси корозійного руйнування насосно-компресорних труб поглиблюються завдяки присутності у воді розчинених корозійно-активних газів.

Корозійна активність води залежить, в основному, від вмісту в ній розчиненого кисню. У результаті окиснення заліза утворюються продукти корозії – оксиди заліза, так званий залізний шлам.

Для кисню характерний двоякий вплив на процес корозії. З одного боку, кисень як пасиватор сприяє зменшенню корозії внаслідок утворення захисної



плівки на поверхні металу, окиснення оголених ділянок поверхні та утворення пасивуючих адсорбційних шарів. З іншого – кисень як активний деполяризатор викликає посилення корозії внаслідок деполяризації катодних ділянок.

При збільшенні концентрації кисню в розчині швидкість корозії спочатку збільшується, проте потім захисна дія кисню починає переважати, і інтенсивність загальної корозії зменшується. Особливо сильно швидкість кисневої корозії сталі збільшується при підвищених швидкостях руху води, що пояснюється відриванням від поверхні сталі захисних плівок.

Найважливішими показниками корозійної активності вод є вміст в них розчиненого кисню, вугільної кислоти і концентрація водневих іонів (показник рН).

Завдання протикорозійної обробки вод полягає перш за все у підтримці цих показників в нормованих межах, які дозволяють експлуатувати трубопроводи й устаткування з прийнятною інтенсивністю внутрішньої корозії металу, що не викликає зниження надійності їх роботи.

Для зменшення корозійних процесів використовують інгібітори корозії. [124]. Але їх застосування обмежене через жорсткі вимоги до якості води, токсичності інгібіторів, їх термостійкості та хімічної стійкості при високих температурах [125]. Кращим варіантом зниження корозійної агресивності води є вилучення з неї кисню.

В даний час відомі і знаходять застосування різні способи видалення розчиненого кисню з води і водних розчинів. В цілому всі ці методи можна розділити на три основні групи – фізичні, хімічні та фізико-хімічні, а також різні комбінації з методів [126].

### **1.2.1 Фізичне та хімічне знекиснення води**

Термічна деаерація є традиційним безреагентним методом видалення кисню з води, заснованим на поєднанні процесів теплообміну і масообміну. При підігріві води до температури насичення, парціальний тиск газу, що видаляється над рідиною, знижується і розчинність його відповідно до закону Генрі

також падає [127]. Основною областю термічного знекиснення є гаряче водопостачання [128].

Термічну деаерацію проводять у киплячій воді при атмосферному тиску або у вакуумі. Знекиснення води при атмосферному тиску з нагріванням до температури кипіння доречне, якщо вода потрапляє у паровий котел [129]. У такому випадку втрати енергії мінімальні. Термічну деаерацію також можливо проводити шляхом подачі нагрітої води під високим тиском [130].

У водогрійних котельнях для вилучення кисню із води застосовують вакуумну деаерацію та метод сульфитування води [131]. Вакуумні деаератори застосовують у випадках необхідності отримання знекисненої води з температурою 30–75 °С [132]. Передбачена можливість повторної деаерації води [133].

Недоліками вакуумної деаерації є: висотне розташування деаератора; постійний підігрів води до температури самозакипання; втрата теплоти з самовипаром; необхідність високої герметичності корпусу.

Автори [134] для видалення розчиненого кисню за допомогою вакуумного процесу дегазації пропонують системи, що містять половолоконні мембрани. В роботі [135] розглядається можливість ультразвукового підвищення ступеня знекиснення води на основі половолоконних мембран. Обмеження використання цього методу пов'язані з руйнуванням мембран.

Методи газової деаерації засновані на тому ж принципі впливу різниці концентрацій. Як робочий газ зазвичай використовується знекиснене повітря, яке пропускається через спеціальний інжектор, заповнений водою. Завдяки пробулькуванню сухого газу в кілька разів збільшується площа зіткнення фаз і, таким чином, інтенсифікується процес видалення кисню з води [136]. В якості робочого газу можливе використання азоту [137, 138].

У статті [139] розглянуто перспективність використання нанокompозитних метал-полімерних матеріалів для глибокого видалення молекулярного кисню, розчиненого у воді. Використання запропонованого методу водопідготовки дозволить захистити розвідні мережі від корозії і забезпечити належну якість води, що подається населенню.

У роботах [140–142] експериментально досліджено процес вакуумної дегазації води у вихровому струменевому апараті. Отримано залежність концентрації розчиненого кисню у воді від часу обробки рідини в апараті.

Запропоновано критерії оцінки ефективності процесу десорбції. Порівняльний аналіз ефективності вакуумної дегазації води у вихровому струменевому апараті з термічною десорбцією показав, що енерговитрати в апараті, принаймні, на початковій стадії процесу деаерації, в 78 разів нижче, ніж при рівному зниженні концентрації кисню у воді.

Основною перевагою всіх перерахованих вище деаeratorів є глибина знекиснення, проте головним недоліком є дорога вартість та великі габарити обладнання.

Хімічні методи знекиснення води широко застосовуються в промисловості. У воду додають компоненти, які активно вступають в реакцію з розчиненим киснем. Найчастіше використовують гідрохінон [143], сульфід натрію [144, 145], солі кето-глюконової кислоти [146] гетероцикли з N-N зв'язками в кільці і з окремою аміногрупою [147]. Недоліки цих методів полягають в проблемах очищення води від залишків відновлюваного агента та дорогої вартості компонентів.

Хорошим знекиснюючим реагентом є гідразин (1.1) [148]. Реакція гідразину з киснем протікає значно швидше, ніж з іншими реагентами. Крім того, обробка води гідразином може застосовуватися спільно з пропусканням води через фільтри з активного вугілля [149] або разом з відновленням кисню на платинових і паладієвих каталізаторах [150].

Гідразин дозволяє практично повністю знекиснити воду. При цьому відбувається зв'язування кисню з виділенням інертного азоту (1.1):



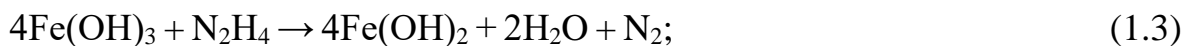
Цей спосіб є найбільш ефективним.

У літературі [151] описано установку для видалення корозійно агресивних газів з води за допомогою гідразину для підтримання водно-хімічного режиму теплоносія другого контуру АЕС, де відбуваються важливі фізико-хімічні процеси, від яких залежить надійність та безпечність роботи.

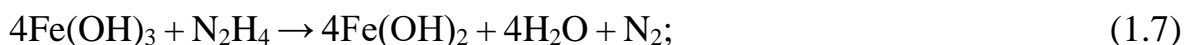
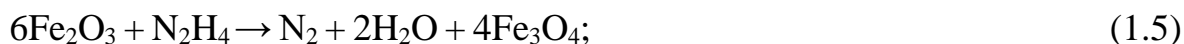
Так як збільшення вмісту в контурній воді небажаних домішок призведе до підвищення швидкості корозії, руйнування конструкційних матеріалів обладнання і може призвести до аварій та дорогих позапланових ремонтів, то для хімічного знекиснення теплоносія запропоновано вводити гідразин гідрат ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (1.2). Взаємодія його з киснем описується рівнянням:



Також гідразин відновлює сполуки тривалентного заліза до двовалентного (1.3), а кисень витрачається на подальше окиснення (1.4):



Вводячи гідразин у воду для підживлення систем, реагент взаємодіє із оксидами металів, які присутні у пароводяній системі. При цьому відбуваються реакції (1.5–1.8):



При температурному розкладанні надлишкового гідразин гідрату в теплоносії утворюється водень та аміак (1.9), відповідно до рівняння реакції:



Висока концентрація аміаку (більше 1000 мкг/дм<sup>3</sup>) у конденсаті призводить до активізації корозійного руйнування латуні трубної системи, особливо при наявності кисню. Надлишок аміаку видаляють із контуру на катіонних фільтрах змішаної дії та при відкриванні здувки із деаератора до атмосфери [152]. За необхідності, якщо рН продувочної води менше 8,3 для створення лужного середовища в зоні накопичення шламу проводять підключення води для підживлення гідрооксидом літію до нормованих величин [153].

У роботі [154] також досліджено можливість використання гідразину та його модифікації в процесах знекиснення води. Наведено ефективність використання модифікованого гідразину (Гідразин Scavox (R) II і (Гідразин Scavox Plus(R)) для вилучення розчиненого кисню і запобігання корозійних процесів.

Однак головний недолік всіх цих методів полягає в проблемі очищення води від залишків гідразину, оскільки він є сильним відновником і вкрай отруйною речовиною. Крім того, існує проблема захисту обслуговуючого персоналу від шкідливого впливу гідразину на організм людини.

Недоліком також є висока вартість гідразину, що призводить до значних економічних витрат. Тому він застосовується, в основному, для остаточного видалення кисню з води після фізичних методів.

Популярністю користуються методи видалення розчиненого кисню шляхом каталітичної реакції з воднем в поволоконних мембранних реакторах [155–158] або на активованому вугіллі [159, 160], модифікованому благородними металами, такими, як платина або паладій.

У статті [161] описаний екзотичний метод біо-знекиснення води з використанням глюкозооксидази, іммобілізованою в мезопористий  $\text{MnO}_2$ .

### **1.2.2 Застосування редокситів для знекиснення води**

На сьогодні одним з перспективних методів підготовки природних вод для замкнутих систем водокористування є стабілізація, в якій застосовуються окислювачі на основі іонообмінних матеріалів. Такий метод обробки води до-

зволяє значно знизити корозійну агресивність води. Використання модифікованих аніонітів та катіонітів дає можливість проведення більш ефективного процесу очищення, допомагає скоротити економічні витрати при експлуатації обладнання для очищення води [162–164].

Авторами [165] запропонована технологія знекиснення води, що є більш раціональною, з технічної та економічної точки зору. Вона передбачає застосування електроноіонообмінних фільтрів, тобто фільтрів, що завантажені іонами, які мають здатність до окисно-відновних реакцій та до реакцій іонного обміну. Такі електроноіонообмінники (EI) здобули назву – Redox-фільтри або редоксити.

Редоксит являє собою органічно-мінеральне з'єднання, яке виготовляється на основі синтетичної іонообмінної смоли (наприклад, у форму катіоніту вводяться і закріплюються іони металу зі змінною валентністю) [166–169].

У роботі [170, 171] була запропонована нова технологія знекиснення води з каталітичним фільтром, яка запроваджена в теплових мережах м. Житомира, Мелітополя, Білої Церкви, Дніпра та інших містах. Надійність та ефективність роботи запропонованої технології показали проведені виробничі дослідження. Концентрація кисню у воді знижується до 10–30 мкг/дм<sup>3</sup> після Redox-K фільтра при допустимій концентрації кисню у воді для теплових мереж 50 мкг/дм<sup>3</sup>.

Ємність редокситу становить порядку 3500 мг-екв/дм<sup>3</sup> та залежить від різних факторів, таких як: режим експлуатації, питомої витрати регенеруючого реагенту, значення реакції середовища, присутності у воді солей жорсткості (Ca, Mg) та іонів металів.

Поширені методи каталітичного хімічного знекиснення води. Так, кисень видаляють пропусканням води через вуглецеві сита, модифіковані міддю [172].

Завдяки каталітичному знекисненню води досягається в ній низький вміст кисню.

Істотним недоліком цього методу є дорога вартість благородних металів, що використовуються в процесі знекиснення.

У статті [173] досліджено кінетику відновлення кисню на зернистому електроіонообміннику, що складається з іонообмінної основи і об'ємно розподіленої в ній нанодисперсної міді. Встановлено, що відновлення кисню даним нанокомпозитом, що є катодно-поляризованим, відбувається за двома стадіями: зовнішньо- та внутрішньо-дифузійними.

Показано, що постійне внутрішньо-дифузійне перенесення кисню підтримується електричним струмом катодного напрямку, і його внесок переважає в умовах локалізації наночастинок міді на поверхні зерна.

Встановлено, що граничний струм відповідає швидкості відновлення кисню, а також відзначено, що при об'ємному розподілі наночастинок міді в порах зерна зростає внесок стадії внутрішньо-дифузійного перенесення кисню.

Показано, що швидкість відновлення кисню перевищує граничний внутрішньо-дифузійний струм. Зроблено висновок, що спільний перебіг обох стадій забезпечує в цілому високу швидкість відновлення кисню.

Важливим є метод з використанням залізогідрозахисних електроіонообмінників [174]. У всіх цих методів недоліком є необхідність періодичної регенерації фільтрів або їх заміна.

Відомий спосіб знекиснення та пом'якшення води паросилових установок з використанням електроіонообмінників на основі товарних катіонітів, наприклад сульфокатіонітів (сульфовугілля) з іоногено-закріпленими на них іонами перехідних металів, наприклад заліза або міді [175–176].

Методом [177] хімічного осадження синтезовані нові нанокомпозити мідь-сульфокатіонообмінна матриця Lewatit SP-112 H і Lewatit K 2620. Отримані матеріали відрізняються ізопористою структурою і монодисперсним розподілом частинок міді за розміром.

Ряд експериментів з видалення розчиненого кисню з води проводилися з використанням полімерних мембран або іонообмінних смол з нанесенням на їх поверхню металічного паладію, який служить каталізатором при відновленні кисню воднем [178].

Набагато простішим способом є отримання та регенерація редокситів на основі аніонітів [179, 180]. В роботі [181] використовували аніоніт АВ-17-8, який переводили в  $\text{SO}_3^{2-}$ -форму за допомогою обробки аніоніту розчинами сульфід та бісульфід натрію. Відновлювальна здатність відповідних редокситів досягає 2100–2300 мг-екв/дм<sup>3</sup> і є практично вдвічі більшою в порівнянні з редокситом, модифікованим сполуками заліза. Основною перевагою таких сорбентів є також простота їх отримання та регенерації.

У роботі [182] розглянуто новий підхід сульфідної обробки води для вилучення кисню. Автори пропонують змінити розчинні солі перехідних металів (кобальту, міді) на твердий нерозчинний у воді каталізатор процесу окиснення – сульфід натрію.

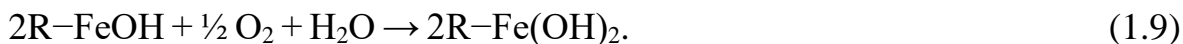
Зернистий каталітичний фільтруючий матеріал пропонують виробляти на основі синтетичних карбоксильних катіонів слабокислотної природи, у структуру яких вводяться активні центри перехідних металів D-підгрупи, які і виконують каталітичну функцію. Вибір для технологічного процесу катіонітів карбоксильної природи пов'язаний з їх високою селективністю до іонів перехідних металів D-підгрупи (іонів заліза). Застосування високоосновних іонообмінних смол з функціональними сульфогрупами обмежена інтенсивним розвитком протиіонного ефекту під час фільтрування води, у результаті чого відбувається процес вимивання солей заліза. Це особливо актуально для умов підвищеної залишкової жорсткості води.

Запропонований каталітичний матеріал має здатність на своїй поверхні значно прискорювати реакції окиснення сульфід натрію, що дозволяє його дозування в еквівалентній кількості до концентрації розчинного у воді кисню.

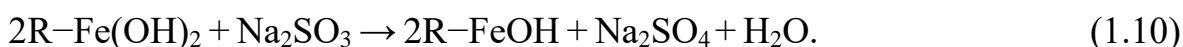
Другим не менш важливим фактором запропонованого процесу є висока буферність фільтруючого матеріалу (редоксита) по відношенню до окислювачів, у першу чергу, до розчиненого у воді кисню. Буферні властивості визначаються за якісними формами заліза, що входять до складу каталізатора, і вияв-



ляються при порушенні режиму дозування розчину сульфїту, забезпечуючи відсутність кисню та іонів  $\text{SO}_3^{2-}$  у воді після каталітичного фільтра. При недостатній кількості відновника проявляється буферність каталізатора (1.9):



При надлишку сульфїту натрію має місце процес відновлення півтора окисного заліза до закисної форми (1.10):



У структурі полімеру окисні сполуки заліза відіграють роль редокс-центрів. Їх значна кількість визначає високу поглинаючу здатність твердого реагента. Твердий каталізатор, утворений на базі катіонїту, має здатність до іонного обміну і зменшує залишкову жорсткість води після Na-катіонування. Синтез каталітичних редокс-іонїтів на практиці відбувається у дві стадії. Перша – обробка іонообмінної смоли розчином солі перехідного металу, наприклад, заліза, у присутності відновника – тіосульфату натрія. Друга – переведення активних редокс-центрів у нерозчинний стан із використанням лужного реагенту.

Ключова перевага твердих редокситів перед розчинними редокс-агентами заключається в тому, що в ході реакції тверді редоксити не змінюють свого стану гелю і не вносять у розчин небажані продукти.

Крім того, на що найбільше потрібно звернути увагу, що під дією редокситу речовина в розчині окиснюється або відновлюється, а сполучений з ним відновник або окисник і продукт його перетворення не переходять у розчин, і тому вони не викликають небажаних змін у хімічному складі розчину.

Зрештою, вагомий аспект – багатократність використання редокситу. Такі матеріали можуть бути регенеровані, тобто їх можна перевести у відновлену

або окисну форму. Дану операцію проводять хімічно або електрохімічно. У першому випадку діють на редоксит сильним відновником або окисником, у другому – електричним струмом катодного або анодного напрямку [183].

### **Висновки до розділу 1**

Результати літературного аналізу дозволяють зробити висновки про те, що, не дивлячись на тривалий час використання водооборотних систем в промисловості, питання відновлення металевого обладнання залишається не до кінця вирішеним. Зокрема, існує дефіцит ефективних і одночасно корозійно неагресивних травильних розчинів для очищення металевих поверхонь від осадів.

Для підвищення ефективності використання води у водоциркуляційних системах використовують методи пом'якшення води або стабілізатори накипоутворення. В зв'язку з економічною ситуацією в Україні практично неможливо введення на підприємствах додаткових ліній водопідготовки, тому актуальним залишається питання захисту металів від корозії та накипоутворення у прісних та високомінералізованих водах, водо-нафтових середовищах. Існуючі методи захисту від корозії та накипоутворення мають як і переваги, так і низку недоліків, а саме: значну вартість реагентів для отримання інгібіторів та невисоку ефективність синтезованих продуктів в нестабільних та агресивних середовищах. Враховуючи значні об'єми води, що використовуються в оборотних системах, головним їх завданням є забезпечення високої ефективності при незначних витратах.

Наявність у воді розчиненого кисню в замкнених водоциркуляційних системах сприяє збільшенню її корозійної агресивності, що спричиняє руйнування обладнання та трубопроводів. В таких випадках застосовують інгібітори корозії, але їх застосування обмежується жорсткими вимогами до якості води, їх хімічної стійкості при високих температурах та їх токсичності. Тому краще застосовувати методи, спрямовані на вилучення кисню з води.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Об'єкти дослідження

##### 2.1.1 Водні середовища

При проведенні досліджень в роботі використовували водопровідну та артезіанську воду м. Києва, натрій-катіоновану воду, характеристики яких представлені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристика водних середовищ

Показник \ Джерело	Водопровідна вода, м. Київ	Артезіанська вода, м. Київ	Na <sup>+</sup> -катіонована вода
рН	6,5–7,9	8,5	7,0–7,3
Лужність, мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,0–4,7	3,5	0,4
Жорсткість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,5–5,5	4,4	0,0
Концентрація іонів кальцію, мг-екв/дм <sup>3</sup>	2,0–4,4	2,3	0,0
Концентрація іонів магнію, мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,5–1,1	2,1	0,0
Кількість загального заліза, мг/дм <sup>3</sup>	0,2	0,2	0,0
Розчинений кисень, мг/дм <sup>3</sup>	5,4–10,2	3,8–7,8	6,2–9,8
Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	15–40	12	15–40
Сульфати, мг/дм <sup>3</sup>	10,0–30,0	125,5	10,0–30,0
Мінералізація, мг/дм <sup>3</sup>	250–320	367	250–320

Також були використані модельні розчини різного складу для дослідження процесів корозії та накипоутворення у водних та водно-нафтових середовищах, характеристики яких приведені в табл. 2.2 та 2.3.

Таблиця 2.2 – Характеристика модельних розчинів

Показник \ Розчин	Модельний розчин М-1	Модельний розчин концентрату М-2	Модельний розчин М-3
рН	7,7–7,9	6,5–8,3	6,6–7,8
Лужність, мг-екв/дм <sup>3</sup>	9,5–15,6	95,2–170,8	180–410
Жорсткість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	16,0–18,2	114,2–224,2	230,0–490,0
Концентрація іонів кальцію, мг-екв/дм <sup>3</sup>	5,8–12,0	38,3–73,3	150,0–300,0
Концентрація іонів магнію, мг-екв/дм <sup>3</sup>	4,8–12,4	75,9–150,9	150,0–300,0
Концентрація іонів натрію, мг-екв/дм <sup>3</sup>	–	685–1370	1250
Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	100	1200–2400	180–360
Сульфати, мг/дм <sup>3</sup>	800	14000–22000	170–340

Таблиця 2.3 – Характеристика модельних розчинів водно-нафтових середовищ

Тип розчину	Склад модельного розчину
1	2
Р-1	77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH

Продовження таблиці 2.3

1	2
P-2	77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH; – 500 г/дм <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
P-3	77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH 23 см <sup>3</sup> нафти
P-3*	77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH 23 см <sup>3</sup> нафти
P-4	77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – водопровідна вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH 23 см <sup>3</sup> нафти
P-5	77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – водопровідна вода; – 100 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH 23 см <sup>3</sup> нафти
P-6	77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH 23 см <sup>3</sup> ефіру петролійного
P-7	77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH; – 5 г/дм <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 23 см <sup>3</sup> ефіру петролійного

\* – температура розчину 30 °C

### 2.1.2 Іонообмінні матеріали та реагенти

Для дослідження процесів знекиснення води використовували звичайні та модифіковані іоніти, а саме: високоосновний аніоніт АВ-17-8, низькоосновні аніоніти Dowex Marathon WBA та AMBERLITE IRA 96, а також сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 та слабокислотний катіоніт Dowex MAC-3.

Також було використано фільтрувальне завантаження на основі залізомістких композитів.

Аніоніт АВ-17-8 є високоосновним аніонітом полімеризаційного типу, з гелевою структурою та четвертинними триметиламонійними групами, характеристики якого приведені в табл. 2.4.

Dowex Marathon WBA являє собою гелевий низькоосновний аніоніт з високою обмінною ємністю та однорідним розподілом розмірів гранул. Матриця – стирол-дівінілбензол сополімер, гель. Функціональні групи – четвертинний амін. Характеристики наведено в табл. 2.4.

Іоніт AMBERLITE IRA 96 є низькоосновним аніонітом, у вигляді прозорих зерен сферичної форми світло-жовтого кольору (табл. 2.4).

Катіоніт КУ-2-8 являє собою невеликі гранули (близько 1 мм у діаметрі) від світло-жовтого до темно-коричневого кольору. Це монофункціональна сильнокислотна іонообмінна смола з гелевою структурою (табл. 2.4).

Катіоніт Dowex MAC-3 представляє собою матрицю – макропористий поліакрил, функціональні групи – карбоксильні. Іоніт знаходиться в  $H^+$ -формі. Має вигляд дрібнозернистого непрозорого іоніту білого кольору (табл. 2.4).

В якості робочих середовищ для обробки іонітів використовували розчини сульфід, бісульфід та метабісульфід натрію в концентраціях від 1 % до 10 %, розчини хлориду і сульфату натрію в концентраціях від 1 % до 10 %, розчини гідроксиду натрію в концентраціях від 1 % до 5 % та солі заліза в концентраціях від 1 % до 10 %.

Таблиця 2.4 – Основні характеристики іонітів

Технічні характеристики іонітів	Іоніт					
	AB-17-8	Dowex Marathon WBA		AMBERLITE IRA 96	KY-2-8	Dowex MAC-3
Іонна форма	Cl <sup>-</sup> -форма	Cl <sup>-</sup> -форма	OH <sup>-</sup> -форма	Cl <sup>-</sup> -форма	H <sup>+</sup> -форма	H <sup>+</sup> -форма
Динамічна ОЄ, не менше, г-екв/дм <sup>3</sup>	0,8–0,9	1,3	1,0	1,2	5,2	3,8
Масова частка вологи, %	35–50	50–60	60–72	57–63	47–58	44–50
Гранулометричний склад: розмір зерен, мм	0,31–1,25	0,52–0,60	0,52–0,60	0,55–1,80	0,315–1,25	0,30–1,20
Масова частка робочої фракції, %	98	95–100	95–100	98	96	95–100
Насипна маса, г/дм <sup>3</sup>	660–730	760	640	670	740–820	750
Густина, г/см <sup>3</sup>	1,06–1,19	1,28	1,06	1,04–1,06	1,80	1,18
Максимальна температура, °C	100	100	60	60	120	120
Стійкість до зміни рН	5–14	0–7	0–7	0–7	0–14	5–14

В роботі при дослідженні процесів корозії та накипоутворення було використано відомі та синтезовані реагенти. Для порівняння за ефективністю застосовували відомий антискалант – оксиетилендифосфонову кислоту (ОЕДФК). Серед відомих реагентів були досліджені гіпан, карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), лимонна та винна кислоти, нітрилтриметилфосфонові кислота (НТМФК) та синтезовані нами антискаланти – метилдисульфонат натрію (МДСН) і натрієва сіль диметилсульфонатфосфінової кислоти (ДМСФН).

Антискалант МДСН синтезували із метабісульфіту натрію та формальдегіду або параформу. ДМСФН отримували із гіпофосфіту натрію, параформу та бісульфіту натрію.

## 2.2 Методи дослідження

### 2.2.1 Дослідження процесів стабілізації природної води

Для оцінки ефективності антискалантів по відношенню до накипоутворення були проведені дослідження по стабілізації водопровідної води, артезіанської води м. Києва.

Дослідження процесу накипоутворення проводили за температури 80–100 °С. Такі умови процесу дозволяють оцінити стабілізатори при відносно невеликому періоді нагрівання розчину – 5–6 годин. Об'єм розчину для дослідження становив 100 см<sup>3</sup>.

Залишкову жорсткість води в пробах визначали за допомогою трилонометрії з індикатором еріохромом чорним Т [184].

Стабілізаційний ефект реагентів (СЕ) розраховували по зниженню жорсткості розчину в результаті нагрівання (2.1):

$$CE = \left( 1 - \frac{\Delta Ji}{\Delta J} \right) \cdot 100 \%, \quad (2.1)$$

де  $\Delta Ji$  – зниження жорсткості розчину, обробленого інгібітором,



$\Delta J$  – зниження жорсткості вихідного розчину при холостому досліді.

Протинакипний ефект (ПЕ) розраховували за формулою (2.2):

$$\text{ПЕ} = \left( \frac{\Delta J_i}{\Delta J} \right) \cdot 100 \%. \quad (2.2)$$

### 2.2.2 Дослідження корозійних процесів

Оцінку ефективності інгібіторів корозії проводили в статичних та динамічних умовах. Швидкість корозії контролювали методом поляризаційного опору, в окремих випадках масометричним методом. Концентрація інгібіторів коливалась від 1 до 10 мг/дм<sup>3</sup>. Результати вимірювання отримували усередненням даних з 4-х паралельних дослідів.

Як корозійне середовище використовували київську водопровідну воду, артезіанську воду та модельні розчини. Оцінку корозії методом поляризаційного опору здійснювали з допомогою індикатора поляризаційного опору P5126 та двохелектродного датчика від корозійно-індикаторної установки УК-2 з електродами із сталі 20, які були підготовлені для роботи як описано в [185]. Датчик встановлювали в стакан, об'ємом 150 см<sup>3</sup>, і через певні проміжки часу вимірювали поляризаційний опір  $R_p$  з допомогою індикатора P5126. Інтегруванням площі під кривою, що була побудована у координатах  $R_p$ - $\tau$  (час), та поділом отриманої сумарної площі на загальний час визначали середнє значення  $R_{p_{cp}}$  за час дослідів. Величина поляризаційного опору обернено-пропорційна швидкості корозії сталі.

Коефіцієнт зниження швидкості корозії ( $j$ ) визначали відношенням середнього поляризаційного опору ( $R_{p_{cp}}$ ) дослідженого розчину до середнього поляризаційного опору ( $R_{p_{cp}}^0$ ) вихідного розчину (2.3):

$$j = \frac{R_{p_{cp}}}{R_{p_{cp}}^0} \quad (2.3)$$

Ступінь захисту від корозії ( $Z$ ) розраховували, виходячи із коефіцієнту зниження швидкості корозії, за формулою (2.4):

$$Z = \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot 100\% \quad (2.4)$$

де  $j$  – коефіцієнт зниження швидкості корозії.

Масометричний метод проводили слідуочим чином. Циліндричні електроди ( $S=6 \text{ см}^2$ ), що виконані із сталі 20, безпосередньо перед використанням зачищували наждачним папером, протирали фільтровальним папером, знежирювали етанолом, зважували на аналітичних вагах з точністю  $\pm 0,0001 \text{ г}$ . Після цього електроди опускали у розчин і залишали їх там на певний час. Після завершення досліду продукти корозії металу відділяли в розчині сірчаної кислоти з уротропіном, потім електроди промивали, висушували та знову зважували.

Швидкість корозії ( $V, V'$ ) за масометричним методом визначали за формулами (2.5–2.6):

$$V = \frac{(m_0 - m_1)}{S \cdot \tau}, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год}) \quad (2.5)$$

$$V' = \frac{(m_0 - m_1)}{S \cdot \tau \cdot \rho}, \text{ мм/рік} \quad (2.6)$$

де  $m_0$  і  $m_1$  – маса зразка (пластинки), що кородує, до і після корозії, відповідно, г;

$S$  – площа зразка,  $\text{м}^2$

$\tau$  – час корозії, год;

$\rho$  – густина металу,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Коефіцієнт гальмування ( $j$ ) розраховували за формулою (2.7):

$$j = \frac{V_i^{\wedge}}{V'} \quad (2.7)$$

де  $V'$  – швидкість корозії металів у воді без інгібітору, мм/рік;

$V_i^{\wedge}$  – швидкість корозії металів у воді з інгібітором, мм/рік.

Ступінь захисту від корозії ( $Z$ , %) визначали за формулою (2.4).

### 2.2.3 Модифікування іонітів сполуками хімічних елементів змінної валентності

Модифіковані іоніти отримували шляхом їх обробки модифікуючими реагентами в заданій послідовності. При цьому підбиралися оптимальні умови модифікації. Як модифікатори використовували солі, що містять хімічний елемент змінної валентності, а саме: сульфат заліза (II), сульфід, бісульфід та метабісульфід натрію.

Осадження іонів заліза проводили на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 та слабокислотному катіоніті Dowex MAC-3. Катіоніти обробляли розчином 4 % гідроксиду натрію для переведення їх в  $\text{Na}^+$ -форму, потім промивали невеликою кількістю дистильованої води до нейтрального середовища. Далі пропускали розчин сульфату заліза (II) в концентраціях від 1 % до 10 %. Швидкість пропускання розчину становила 0,12-0,18 м/год, а об'єм іоніту варіювався від 20  $\text{см}^3$  до 50  $\text{см}^3$ . Відбирали проби фільтрату об'ємом 100  $\text{см}^3$ , визначаючи залишковий вміст заліза (II).

Осадження сульфід-іонів проводили на високоосновному аніоніті АВ-17-8, низькоосновному аніоніті Dowex Marathon WBA та AMBERLITE IRA 96. Для переведення іонітів в  $\text{OH}^-$ -форму їх обробляли розчином лугу в концентраціях від 2 % до 4 %, потім промивали дистильованою водою. Після чого пропускали розчини сульфід, бісульфід та метабісульфід натрію в концентраціях від 1 % до

10 %. Швидкість пропускання становила 0,12-0,18 м/год, а об'єм іоніту становив від 20 см<sup>3</sup> до 50 см<sup>3</sup>. Відбирали проби фільтрату об'ємом 100 см<sup>3</sup>, визначаючи залишковий вміст сульфідів.

Повну динамічну обмінну ємність розраховували за формулою (2.8):

$$\text{ПДОЕ} = \frac{\sum (C_{\text{поч.}} - C_i) \cdot V_n}{V_i}, \quad (2.8)$$

де  $C_{\text{поч.}}$  – початкова концентрація іонів у розчині, мг-екв/дм<sup>3</sup>;

$C_i$  – концентрація іонів в  $i$ -й пробі після сорбції, мг-екв/дм<sup>3</sup>;

$V_n$  – об'єм проби, дм<sup>3</sup>;

$V_i$  – об'єм іонообмінного матеріалу, дм<sup>3</sup>.

#### 2.2.4 Знекиснення води на модифікованих сорбентах

Знекиснення вод різного складу проводили шляхом їх фільтрування через редоксит ( $V_i=20$  см<sup>3</sup> або 50 см<sup>3</sup>), розміщений у колонці діаметром 19–30 мм (рис. 2.1) або через фільтрувальне завантаження на основі залізомістких композитів. Швидкість фільтрування коливалася в межах від 2,12 до 10,6 м/год.

Оброблену воду пропускали через колбу Вінклера 5, аналізуючи на вміст кисню кожен кубічний метр пропущеної води. Витрату фіксували по рівню води в ємності 1. Крім того, періодично визначали реакцію середовища, вміст заліза або сульфід-іонів у фільтраті.

Для запобігання забрудненню знекисненої води іонами заліза використовували двоступеневу обробку води (рис. 2.2), яка включала в себе знекиснення води на першій стадії та знезалізнення її на другій стадії за допомогою катіоніту КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі. У відібраних пробах води ( $V=1$  дм<sup>3</sup>) визначали вміст кисню, іонів заліза, реакцію середовища та загальну жорсткість. Швидкість фільтрування становила від 2,12 до 10,6 м/год.

В системах теплопостачання та при подачі води на водогрійні та парові котли використовують пом'якшену (натрій-катіоновану) або знесолену воду.

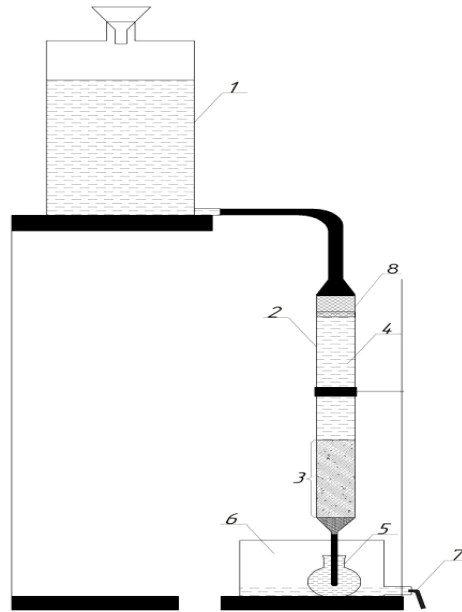


Рисунок 2.1 – Експериментальна установка для знекиснення води: 1 – ємність з водою; 2 – колонка діаметром 19–30 мм; 3 – шар іоніту; 4 – шар води над іонітом; 5 – колба Вінклера (киснева колба); 6 – ємність для збирання витісненої води зі склянки Вінклера; 7 – відведення надлишку води у каналізацію; 8 – гумова пробка

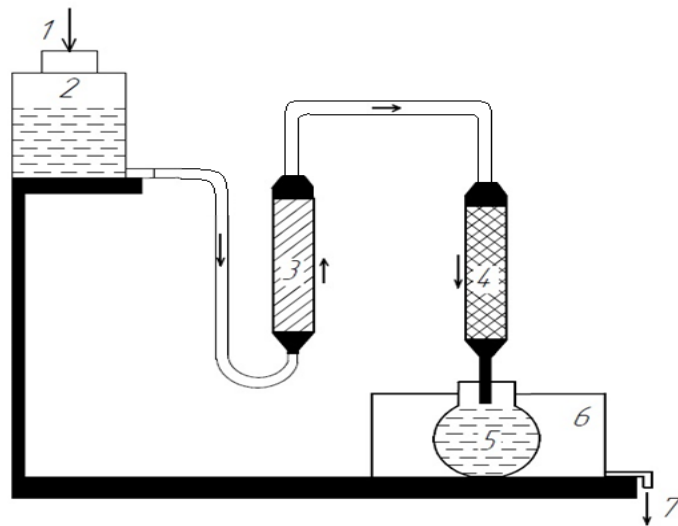


Рисунок 2.2 – Експериментальна двоступенева установка для знекиснення води (редоксит МЗ): 1 – подача води; 2 – ємність з водою; 3 – колонка з редокситом МЗ; 4 –  $\text{Na}^+$ -катионообмінний фільтр; 5 – колба Вінклера; 6 – ємність для збирання витісненої води із колби; 7 – відведення надлишку води у каналізацію

При використанні натрій-катіонованої води проводили трьохстадійну обробку води (рис. 2.3): пом'якшення води на катіоніті КУ-2-8, знекиснення води за допомогою редокситу МЗ та видалення іонів заліза на послідовному Na-катіонуванні. У відібраних пробах визначали вміст кисню у воді, заліза та реакцію середовища.

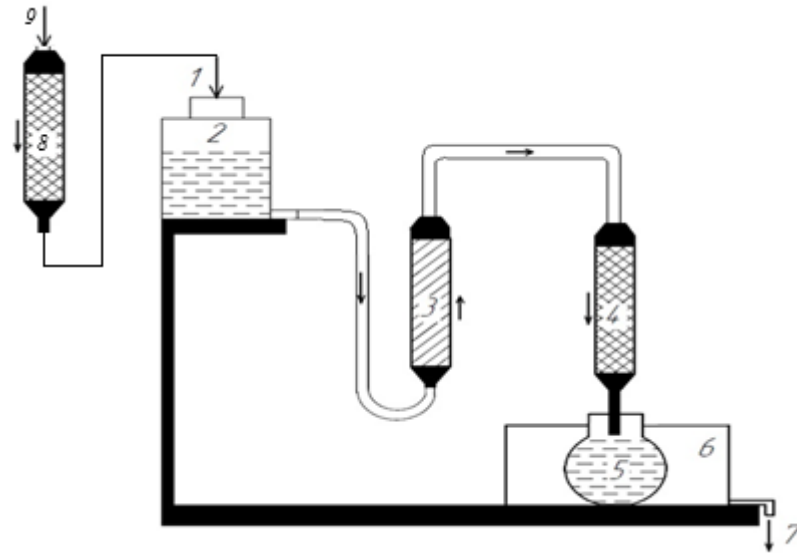


Рисунок 2.3 – Експериментальна трьохстадійна установка для знекиснення води: 1 – подача натрій-катіонованої води; 2 – ємність з водою; 3 – колонка з редокситом МЗ; 4, 8 – Na<sup>+</sup>-катіонообмінний фільтр; 5 – колба Вінклера; 6 – ємність для збирання витісненої води із колби; 7 – відведення надлишку води у каналізацію; 9 – подача води на пом'якшення

Відновлювальну здатність по кисню розраховували за формулою (2.9):

$$BZ_{O_2} = \frac{\sum(C_{\text{поч}O_2} - C_{iO_2}) \cdot V_n}{V_i}, \quad (2.9)$$

де  $C_{\text{поч}O_2}$  – початкова концентрація кисню у воді, мг-екв/дм<sup>3</sup>;

$C_{iO_2}$  – концентрація кисню в  $i$ -й пробі, мг-екв/дм<sup>3</sup>;

$V_n$  – об'єм проби, дм<sup>3</sup>;

$V_i$  – об'єм іоніту,  $\text{дм}^3$ .

Концентрацію іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  визначали методом трилонометрії [187].

Загальну лужність визначали титруванням води кислотою в присутності індикатора метилового оранжевого [187].

Концентрацію хлоридів проводили за методом Мора [186].

Визначення сульфідів проводили методом окислення їх до сульфатів титрованим розчином йоду [186].

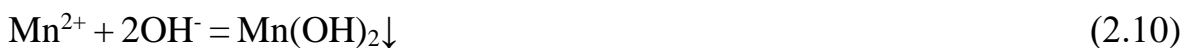
Концентрацію сульфат-іонів визначали фотокалориметрично з осаджуваною сумішшю за методикою, описаною у літературі [186].

Концентрацію іонів заліза визначали фотокалориметрично з сульфосалициловою кислотою за методикою, описаною у літературі [186].

### **Методика визначення розчиненого кисню у воді (метод Вінклера)**

У методі Вінклера [186] розчинений кисень кількісно реагує зі свіжоосадженим гідроокисом мангану (II). При підкисленні сполука марганцю більш високої валентності вивільняє йод з розчину йодиду в еквівалентних кисню кількостях. Йод, що виділився, далі визначається титруванням тіосульфатом натрію в присутності з крохмалем.

Стадія фіксації кисню (лужне середовище) (реакція 2.10–2.11):



Йодометричне титрування (кисле середовище) (реакція 2.12–2.14):



Хід визначення: пробу води відбирають у мірну колбу, наповнюючи до самого верху, вводять, опускаючи до дна, 1–2 см<sup>3</sup> розчину солі мангану (II) з концентрацією 0,1 г-екв/дм<sup>3</sup>, потім додають 1–2 см<sup>3</sup> 15 %-го лужного розчину КІ на незначну глибину, закривають пробкою, щоб не було бульбашок повітря, і перевертають кілька разів колбу для перемішування розчину. Малорозчинний MnO(OH)<sub>2</sub> осаджується. Через 10–15 хвилин у склянку обережно додаються 10 см<sup>3</sup> 9 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Закривають пробкою і перемішують.

Вміст колби переносять у конічну колбу, і титрують йод, що виділився, розчином тіосульфату натрію з концентрацією 0,1 г-екв/дм<sup>3</sup> з додаванням в якості індикатора 1 см<sup>3</sup> 0,2 %-го розчину крохмалю до зникнення забарвлення.

Масову концентрацію розчиненого кисню (C) обчислюють за формулою (2.15):

$$C = \frac{V \cdot C \cdot M \cdot 1000}{V_1 - V_2}, \text{ мг/дм}^3 \quad (2.15)$$

де  $V$  – об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, см<sup>3</sup>;

$C$  – нормальна концентрація розчину тіосульфату натрію, г-екв/дм<sup>3</sup>;

$M$  – молярна маса еквівалента кисню (8);

$V_1$  – об'єм кисневої склянки, см<sup>3</sup> ;

$V_2$  – об'єм реагентів, доданих у кисневу склянку для фіксації кисню, см<sup>3</sup>.

Визначенню кисню перешкоджають окисники, що реагують з КІ (хлор, нітрити, залізо (III) та ін., відновники, котрі взаємодіють з виділеним йодом (сульфіти, тіосульфати, деякі органічні сполуки). Сполуки двовалентного заліза на стадії фіксації кисню можуть виступати як конкуренти по відношенню до марганцю.



## 2.3 Прилади та обладнання, використані в роботі

Для визначення фізичних величин використовували наступне обладнання:

- Зміна рН середовища – універсальний іонімір И-160МИ;
- Оптична густина розчинів – фотоелектроколориметр КФК-2;
- Сила струму – амперметр М330;
- Зміна напруги – вольтметр М330;
- Зваження речовини – ваги аналітичні електронні DHAUS PA 214C та ваги технічні Jadever ЖКН-1000.

В якості джерела струму був використаний генератор постійного струму Б5-21.

## 2.4 Математична обробка експериментальних даних

Математичну обробку результатів експериментів проводили по такій схемі [188]:

- знаходили середнє арифметичне функції відгуку

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i \quad (2.16)$$

- знаходили одиничне відхилення

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X} \quad (2.17)$$

- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові

$$\sum \Delta X_i = 0$$

- вираховували квадрати відхилень

$$(\Delta X_i)^2$$

- розраховували середню квадратичну помилку

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}} \quad (2.18)$$

- виявляли та виключали промахи;
- знаходили середньоквадратичну помилку середнього

$$S_n = \frac{S_n}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}} \quad (2.19)$$

- задавались значенням надійності  $\alpha = 0,95$ ;
- знаходили з таблиць коефіцієнт Стьюдента  $t_{\alpha,n}$  для заданих  $n$  та  $\alpha$ ;
- знаходили похибку результатів вимірювання

$$\Delta X = E_\alpha = t_{\alpha,n} S_X \quad (2.20)$$

- знаходили відносну похибку

$$E_X = \frac{\Delta X}{X} \cdot 100\% \quad (2.21)$$

Результати, отримані методом варіаційної статистики при обробці отриманих даних, представлені в додатку Б.

Математичну обробку графічних даних проводили, застосовуючи апроксимацію функції [188]. В додатку В приведені математичні залежності для побудованих на основі отриманих результатів графіків.

## Висновки до розділу 2

В розділі наведено характеристики розчинів та описано процеси, в яких вони використовувались. Було описано іонообмінні матеріали та різні типи завантажень, які були використані в роботі. В розділі також представлено обладнання та прилади за допомогою яких проводились дослідження. Наведено методику розрахунку основних параметрів та математичну обробку експериментальних даних.

### **РОЗДІЛ 3**

## **ЗНИЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ПРИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ВОДОЦИРКУЛЯЦІЙНИХ СИСТЕМ У ПРОМИСЛОВOSTІ**

В Україні планомірно реалізуються заходи з охорони водних ресурсів від забруднення та їх раціонального використання. Останній час в промисловості широко стали використовуватися системи оборотного та повторно-послідовного водопостачання, які показують наскільки раціонально та ефективно можна використовувати водні ресурси [189].

Підвищувати ефективність використання води в оборотних системах можна як за рахунок пом'якшення води, що подається в системи, так і при використанні інгібіторів накипоутворення. Через економічну ситуацію в Україні на діючих підприємствах введення в дію додаткових ліній водопідготовки практично неможливе. Тому перспективним є напрямок використання антискалантів та інгібіторів корозії. Інгібітори, які застосовуються у водооборотних системах охолодження, повинні істотно знижувати швидкість відкладення накипу на поверхні теплообмінного обладнання та забезпечувати захист металів від корозії [190].

Головними вимогами до інгібіторів накипоутворення, якщо враховувати великі об'єми води, що використовується в оборотних системах, є забезпечення високої стабільності води при невеликих дозах інгібіторів та невисоких цінах. В зв'язку з цим пошук недорогих, ефективних стабілізаторів накипоутворення у воді є досить актуальним [191].

Значним є попит на інгібітори осадковідкладення у добувній промисловості. Шахтні води, супутні води у технологічних процесах видобування та попередньої обробки нафти і газу характеризуються не лише високим рівнем мінералізації, що спричиняє їх високу активність щодо корозії металів, але й містять значні концентрації солей кальцію, карбонатів та сульфатів. Це є причиною відкладень на поверхні трубопроводів та обладнання карбонатів та сульфатів кальцію. Розчинення та видалення даних осадів є складною проблемою. Крім

того, коригувати склади водних розчинів у даних технологічних процесах досить складно, а частіше за все просто неможливо. Інтенсивні відкладення утворюються в даних процесах і в наслідок високих температур водно-органічних середовищ. Тому для запобігання цим негативним явищам все ширше використовують антискаланти, які часто є і ефективними інгібіторами корозії сталі.

Інгібітори накипоутворення зменшують кількість відкладень за рахунок того, що в об'ємі розчину утворюють дрібні кристали, які залишаються в потоці води і транспортуються ним [192], а не осідають на поверхні теплообміну. На сьогоднішній день відомі хімічні сполуки, які проявляють ефективні властивості інгібіторів по відношенню до солей жорсткості [193, 194]: неорганічні полі- і метафосфати, ефіри фосфорної кислоти та їх солі, фосфонові та амінофосфонові кислоти, їх солі, полімерні інгібітори та композиції змішаного типу [195].

Найбільш поширеними інгібіторами відкладень осадів є поліфосфати та різноманітні фосфонові кислоти [191]. Недоліком поліфосфатів є їх здатність до гідролізу при підвищених температурах, стимулювання процесів біообростання. Фосфонові кислоти є дорогими реагентами. Їх висока ціна обумовлена високою вартістю головного компоненту їх синтезу – фосфористої кислоти. Для синтезу інших комплексонів, типу етилендіамінтетраоцтової кислоти, використовують дорогі поліалкіленполіаміни та монохлороцтову кислоту.

Необхідність у розробці нових інгібіторів полягає в тому, що відомі реагенти далеко не зовсім відповідають існуючим вимогам. Одні з них малоефективні, інші нестійкі, а треті надто дорогі.

В роботі було використано відомі та синтезовані реагенти. Для порівняння за ефективністю застосовували відомий антискаланти – оксиетилендіфосфонову кислоту (ОЕДФК). Серед відомих реагентів були досліджені гіпан, карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), лимонна та винна кислоти, нітрилтриметилфосфорова кислота (НТМФК) та синтезовані нами антискаланти – метилдисульфат натрію (МДСН) і натрієва сіль диметилсульфонатфосфінової кислоти (ДМСФН).

Антискалант МДСН синтезували із метабісульфіту натрію та формальдегіду або параформу. ДМСФН отримували із гіпофосфіту натрію, параформу і бісульфіту натрію. Для підкислення розчину до нейтрального використовували ОЕДФК.

Як середовища використовували водопровідну воду ( $J_{\text{поч}}=4,2$  мг-екв/дм<sup>3</sup>), модельні розчини сульфату кальцію, які отримували змішуванням рівних частин розчинів хлориду кальцію. Крім того, для оцінки ефективності антискалантів при зворотньоосмотичному знесоленні води використовували модельні розчини, близькі за складом до концентрату, що утворився б при зворотньоосмотичному знесоленні природних та шахтних вод, а також до складу пластових вод газо- та нафтодобування.

### **3.1. Оцінка рівня екологічної небезпеки при експлуатації водоциркуляційних систем**

За даними Державної служби України з питань геодезії, картографії та кадастру територія України [196] (на кінець 2017 року) становить 603549 км<sup>2</sup>. З них лише 24249 км<sup>2</sup>, що відповідає 4 %, території вкриті поверхневими водами. До поверхневих водойм країни належать річки (понад 73000), переважно невеликих, лише 125 в них мають довжину понад 100 км, природні озера (понад 3000), водосховища (1095), серед яких основними є 7 водних об'єктів, ставки (49444), канали (7 основних) тощо. Проте, не дивлячись на таку вражаючу кількість водних об'єктів, рівень забезпеченості України водними ресурсами є недостатнім. Потенційні ресурси річкового стоку оцінюються в 209,8 км<sup>3</sup>, з яких місцевий стік на території України становить близько 52,4 км<sup>3</sup>, приток – 157,4 км<sup>3</sup>. Запаси підземних вод, не пов'язаних з поверхневим стоком, складають 7 км<sup>3</sup>. В господарстві країни використовується до 1,0 км<sup>3</sup> морської води.

За статистичними даними у розрахунку на одного жителя України поверхневий місцевий стік становить близько 1045 м<sup>3</sup>. Слід зауважити, що дане значення не є сталою цифрою по всій території країни. Наприклад, у Південно-

Західному регіоні даний показник майже у 7 разів вищий, ніж у Південному, і у 3 рази вищий, ніж у Донецько-Придністровському. Найвищий рівень водозабезпечення жителів – у західних і північних областях України.

Крім незадовільного рівня водозабезпеченості, велике занепокоєння викликає катастрофічний стан водних ресурсів. Через високі значення хімічних та бактеріальних показників, перевищення ГДК забруднюючих речовин, якість води у більшості річок класифікується як забруднена і брудна. В багатьох водоймах стан екологічних систем визначають як початок екологічного регресу.

За останні 20 років відбулося суттєве скорочення обсягів водокористування (рис. 3.1). Так, використання свіжої води зменшилося на 43,3 % – з 12991 млн. м<sup>3</sup> у 2000 році до 7363 м<sup>3</sup> у 2018 році. Відповідно, зменшилося і техногенне навантаження на водні об'єкти через скорочення обсягів скиду вод у поверхневі водні об'єкти на 49,5 % за той же самий період.

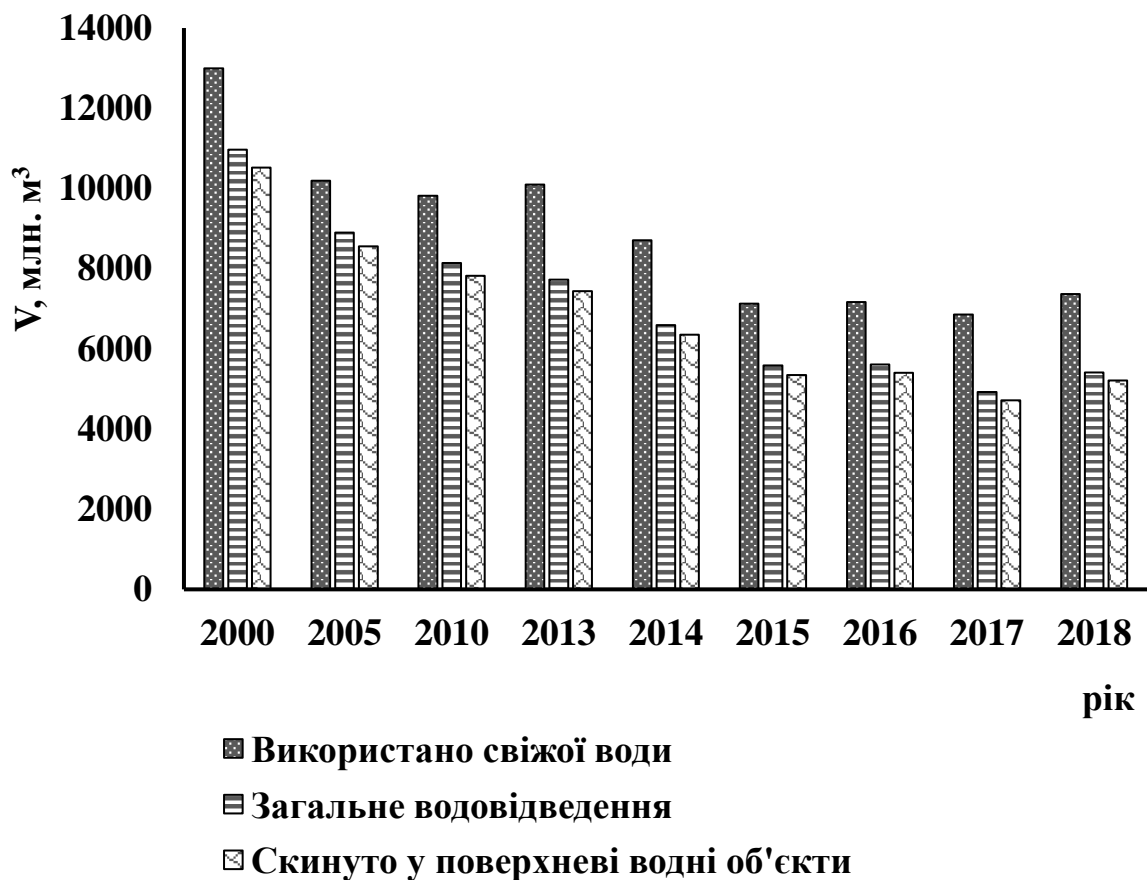


Рисунок 3.1 – Основні показники водопостачання і водовідведення

За даними Державної служби статистики України (Статистичний щорічник України за 2018 рік) [196] основним споживачем води на Україні є промисловість (рис. 3.2). Частка води, що використовується виробництвами, становила протягом наведеного періоду 53–61 %. Для побутово-питних потреб цей показник через економічні важелі постійно скорочувався з 25,5 % у 2000 році до 15,9 % у 2018 році. Що не можна сказати про частку води на зрошення, яка зросла з 13,1 % до 21 % майже за 20 років.

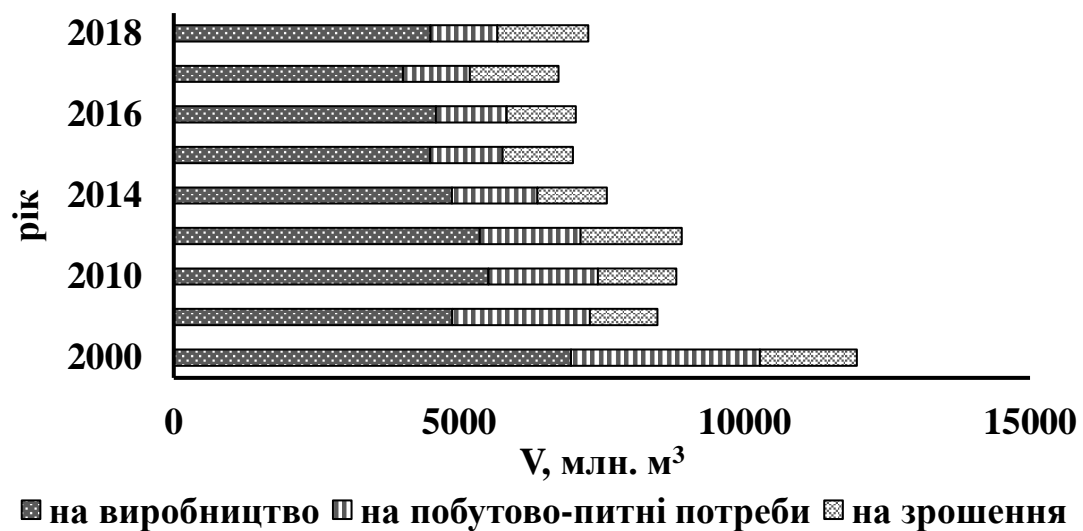


Рисунок 3.2 – Розподіл використання свіжої води між основними водоспоживачами

Проте, не дивлячись на суттєві зміни в показниках водопостачання та водовідведення, екологічний стан поверхневих і підземних джерел не покращується. Практично 71–81 % води, що забирається, повертається у водойми у вигляді зворотних вод (рис. 3.1). У 2018 році скинуто у поверхневі водні об'єкти 5210 млн. м³, що складає 70,8 % від об'єму використання свіжої води (рис. 3.3).

Щороку у поверхневі водні об'єкти країни скидаються великі об'єми недостатньо очищених комунально-побутових і промислових стічних вод, що є наслідком неефективності систем очищення води.

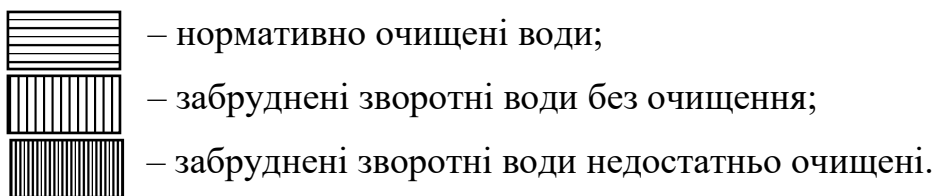
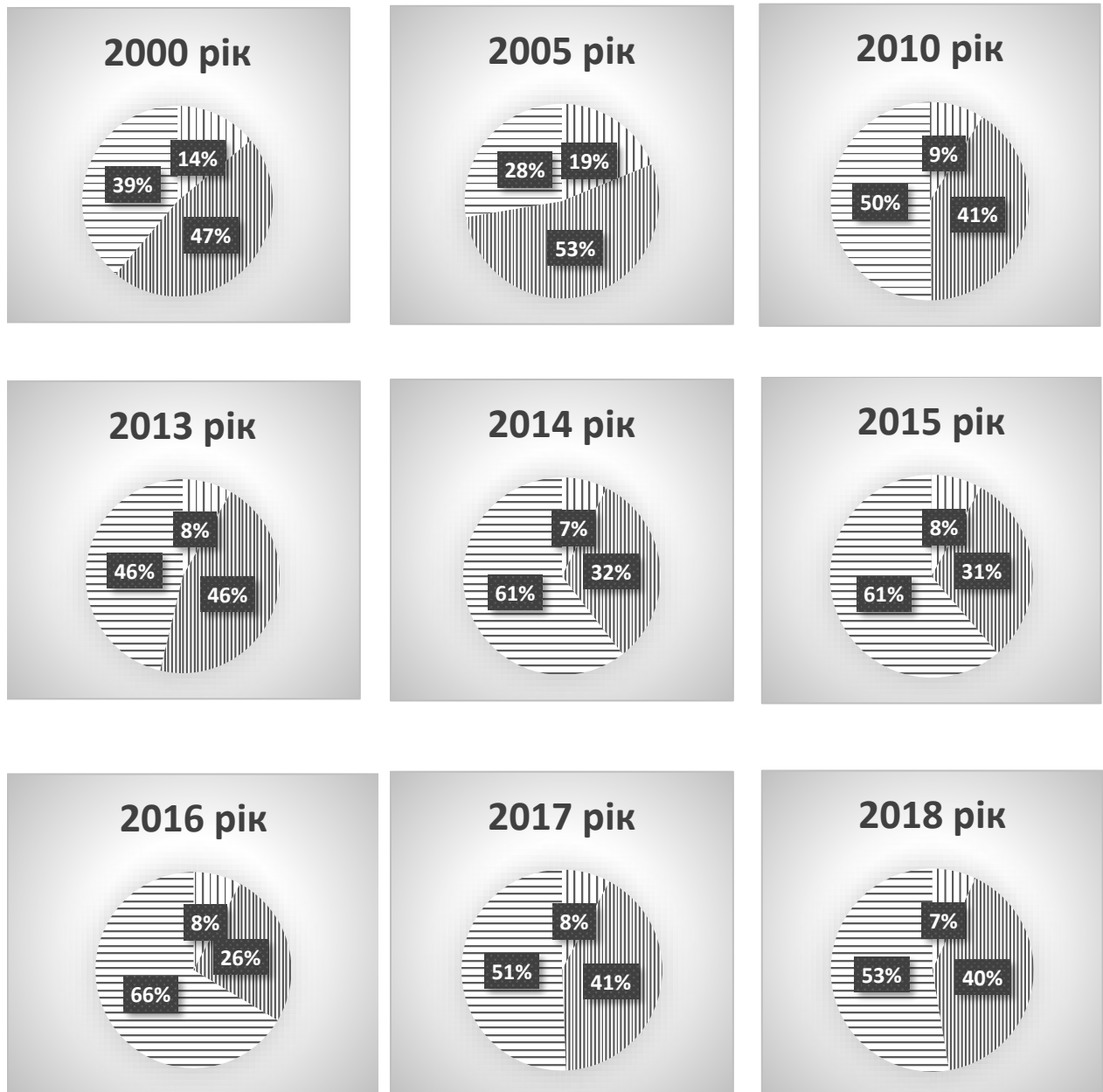


Рисунок 3.3 – Розподіл скиду забруднених зворотних вод у поверхневі водойми в залежності від ступеню їх очищення за період з 2000 по 2018 рік



Забруднення води викликає деградацію річок, водосховищ, озерних систем та погіршення якості води, що негативно впливає на здоров'я людей.

Як видно з рис. 3.3, з 2000 року по 2018 рік існує тенденція до скорочення обсягів скиду зворотних вод у поверхневі водойми. Так, у 2000 році скинуто 10517 млн. м<sup>3</sup>, а в 2018 році – 5210 млн. м<sup>3</sup>. Проте, на жаль, спостерігається великий відсоток скиду забруднених зворотних вод, які або зовсім не зазнали очищення, або їх очищення було недостатнім (рис. 3.3). Якщо з 2000 року до 2016 року цей показник скоротився з 61 % (3313 млн. м<sup>3</sup>) до 34 % (698 млн. м<sup>3</sup>), то з 2016 року по 2018 рік він збільшився на 13 % – до 47 % (952 млн. м<sup>3</sup>).

Якщо проаналізувати внесок забруднень у водойми зі скидом неочищених або недостатньо очищених зворотних вод за регіонами (за даними Державного агентства водних ресурсів України), то найбільшими забруднювачами є Дніпропетровська, Донецька та Запорізька області (рис. 3.4).

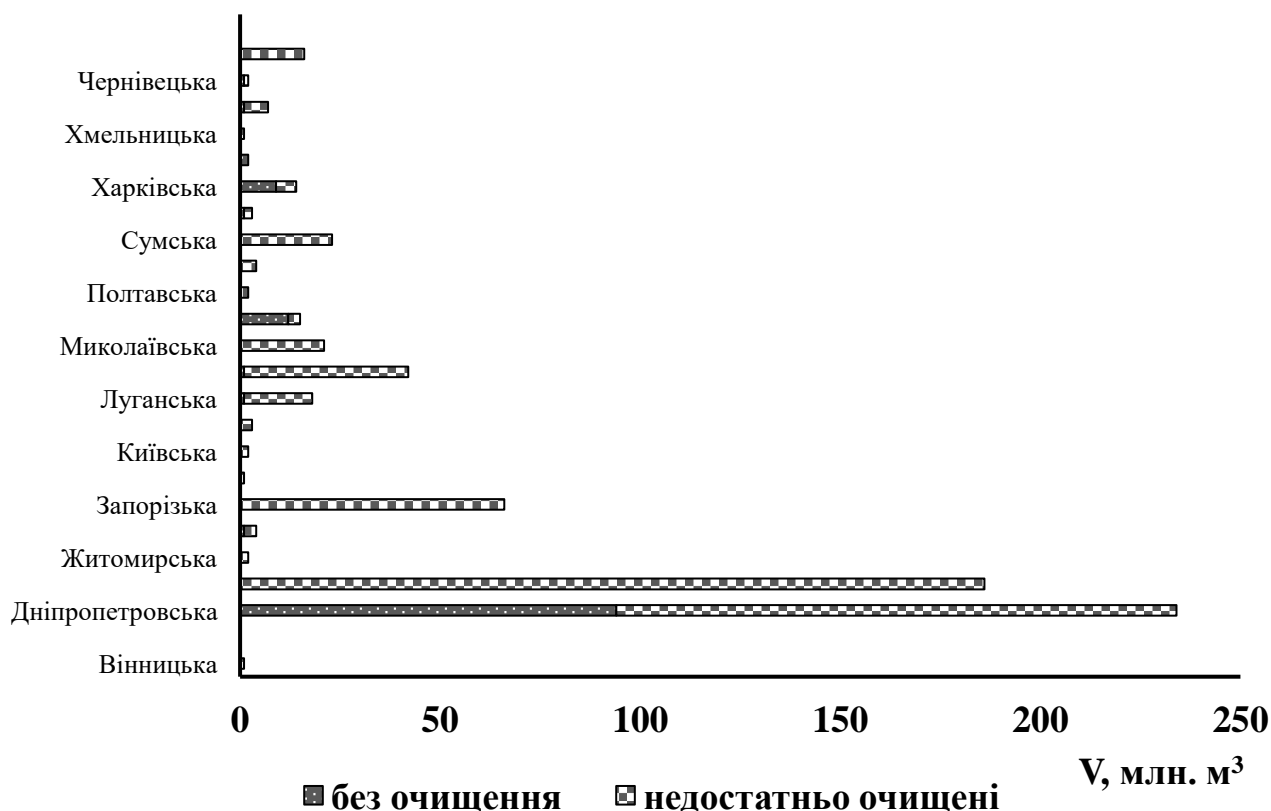


Рисунок 3.4 – Скид забруднених зворотних вод у поверхневі водні об'єкти за регіонами у 2018 році

Особливе занепокоєння викликає Дніпропетровська область. Крім того, що в цій області найбільші об'єми забруднених стоків на рік (234 млн. м<sup>3</sup>), тут і найвищі по країні значення скидів без очищення (94 млн. м<sup>3</sup>). В Донецькій та Запорізькій областях всі забруднення водойм пов'язані зі скидом недостатньо очищених зворотних вод – 186 млн. м<sup>3</sup> та 66 млн. м<sup>3</sup> відповідно. Така ситуація спостерігається і в ряді інших регіонів (наприклад, в Миколаївській та Чернігівській областях). Єдиним регіоном, де відсутні скиди забруднених зворотних вод у водойми, є Волинська область.

Негативна ситуація існує і в місті Києві. Так, у 2018 році у поверхневі водойми надійшло 283 млн. м<sup>3</sup> забруднених зворотних вод. З них 18 млн. м<sup>3</sup> відзначалися повною відсутністю очищення і 265 млн. м<sup>3</sup> – недостатнім ступенем очищення.

Промисловість є одним з головних забруднювачів природної води на Україні. Велика частина води, яка забирається підприємствами промисловості та енергетики використовується в системах охолодження. Рациональне використання водних ресурсів країною в значній мірі визначається ефективністю роботи систем оборотного та повторно-послідовного водоспоживання, які реалізують заходи з охорони водних ресурсів від забруднення. У 2000 році в промислових оборотних та повторно-послідовних системах було використано 41523 млн. м<sup>3</sup> води, при загальному заборі води 12991 млн. м<sup>3</sup>. У 2018 році ці показники складали 7363 млн. м<sup>3</sup> води та 34370 млн. м<sup>3</sup> води відповідно.

Основна маса води на промислових підприємствах використовується в оборотних системах (рис. 3.5).

Оборотне водопостачання – найбільш прогресивний спосіб збереження водних ресурсів. Воно широко застосовується в самих водомістких системах, а саме в системах охолодження в промисловості та енергетиці [197].

Оборотна система якнайповніше відповідає вимогам водного законодавства про рациональне використання водних ресурсів: зменшення витрати води з джерел, граничне зменшення або повне припинення скидів відпрацьованих і стічних вод у водоймища.

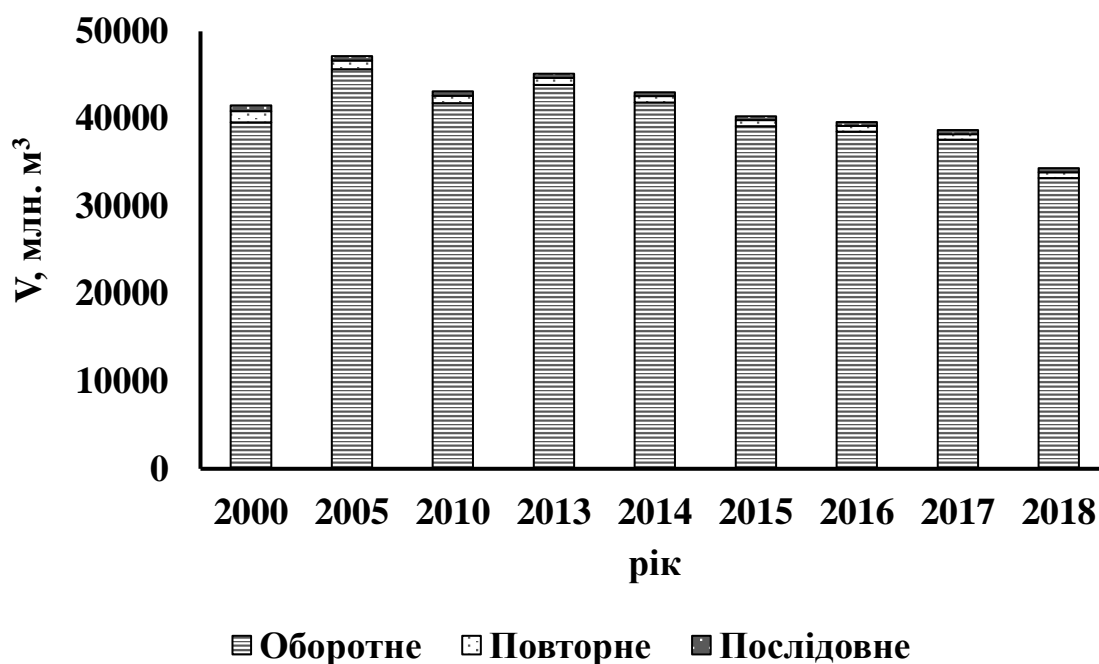


Рисунок 3.5 – Оборотне та повторно-послідовне водопостачання

Виходячи з існуючого рівня технологій водопідготовки, можна оцінити максимально можливий коефіцієнт використання оборотної води. У хімічній промисловості, де близько 25 % води витрачається як розчинник та екстрагент, він відповідає значенню 0,9–0,92, де навіть при повторному використанні води витрати свіжої води великі і становлять у середньому на 1 т продукції 50–130 м³. В целюлозно-паперовій промисловості вони сягають 30–200 м³. Звідси випливає одне з головних завдань в промисловому водоспоживанні – зниження норм споживання і відведення води через впровадження систем оборотного та послідовного водопостачання, перехід виробництва на водозберігаючі (безстічні) технології [198].

При сприятливих умовах щодоби скидається на продувку від 5 % до 8 % води від загального об'єму оборотної системи. Проте часто в таких системах використовують воду без попередньої підготовки. Тому, щоб зменшити утворення накипу на поверхнях теплопередачі, часто під час продувки скидають щодоби до 30 % води від загального об'єму води в системі. Слід також відмітити, що практично у всіх системах водопостачання на Україні (в тому числі і в си-

стемах оборотного та повторно-послідовного водопостачання) використовуються трубопроводи із нелегованої сталі. Корозія такого обладнання призводить не тільки до його руйнування, але також супроводжується забрудненням води продуктами корозії, що призводить до утворення відкладень на трубах. Всі ці фактори викликають збільшення об'ємів води, що скидається під час продукцій систем. Це призводить до збільшення об'ємів використання природної води та об'ємів стічних вод. Крім того, недосконалість, а часто, і відсутність водопідготовки при подачі природної води для підживлення таких систем спричиняє передчасний вихід із ладу обладнання.

Головні заходи, які дозволять підвищити ефективність використання води – це впровадження технологій пом'якшення води, зниження її агресивності, боротьба з біоброєнням системи.

Створення комплексної технології кондиціонування води для оборотних систем є досить актуальним, якщо враховувати значний антропогенний вплив об'єктів промисловості та енергетики на поверхневі водойми України. При забезпеченні необхідної якості води на стадії її підготовки та з переходом від оборотних до замкнутих систем стане можливим значне скорочення скиду зворотних вод в природні об'єкти, зменшення забору природних вод для потреб промисловості. Ефективна стабілізаційна обробка води, зниження її корозійної агресивності забезпечать ефективне використання споруд, устаткування та трубопроводів водооборотних систем, збільшать термін їх експлуатації.

Отже питання стабілізаційної обробки води для систем охолодження в енергетиці і промисловості є досить актуальною. При успішному вирішенні проблем стабілізаційної обробки води вирішується завдання переходу до замкнутих систем охолодження, захисту трубопроводів від корозії, ресурсозбереження та раціонального використання води, захисту природних водойм від техногенного впливу [199].

### 3.2 Синтез інгібіторів корозії та накипоутворення

Для стабілізації води щодо накипоутворення та для захисту металів від корозії досить часто використовують фосфонові кислоти та їх суміші. Недоліком цього методу є висока вартість фосфонових кислот, низька їх ефективність як інгібіторів корозії металів та низька стабільність розчинів фосфонатів цинку.

Більш стабільними є розчини доступної цинкової солі диметилолфосфінової кислоти. Використання цинку в інгібіторах підвищує ефективність протикорозійного захисту. Частіше за все диметилолфосфінову кислоту (ДМФК) отримують із гіпофосфіту натрію або фосфорноватистої кислоти та формаліну або параформу. Недоліком цього способу отримання диметилолфосфінової кислоти є використання як сировини нестійкої до окислення, дефіцитної фосфорноватистої кислоти та надлишку соляної кислоти.

Крім того, диметилолфосфінова кислота суттєво поступається відомим фосфонатним інгібіторам за ефективністю при стабілізації розчинів щодо відкладень карбонатів або сульфатів кальцію.

Висока ефективність дифосфонових кислот, зокрема ОЕДФК, обумовлена їх здатністю утворювати хелатні структури, типу (рис. 3.6):

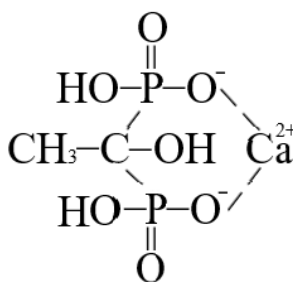
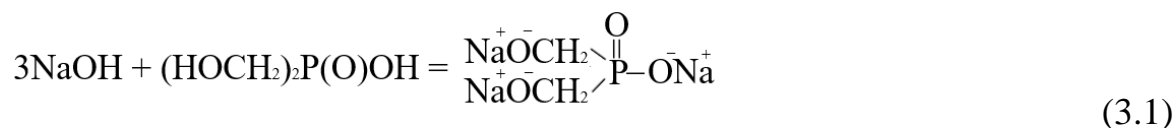


Рисунок 3.6 – Структура комплексу ОЕДФК із іонами кальцію

ДМФК, яка має структуру  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HOCH}_2-\text{P}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOCH}_2 \end{array}$ , може утворювати подібні комплекси лише в лужному середовищі за рахунок утворення алкоголятів (3.1):



Тому нами були проведені дослідження та розроблені умови отримання більш ефективного реагенту для запобігання накипоутворення.

Для цього було вдосконалено методику отримання диметилolfосфінової кислоти. Відомо, що синтез ДМФК проходить через переведення гіпофосфіту натрію в фосфорноватисту кислоту (3.2) та взаємодію останньої з формаліном або параформом (3.3).



Процес супроводжується утворенням хлориду натрію, який складно утилізувати. Крім того, значна частина його залишається в розчині.

Нами було розроблено методику отримання натрієвої солі ДМФК в одну стадію (3.4). Для цього розчин гіпофосфіту натрію обробляли параформом в присутності каталітичних кількостей соляної кислоти при температурі 60–80 °С.



Наступною стадією (3.5) була взаємодія отриманого продукту з бісульфітом натрію (Т=60–70 °С).



Дана натрієва сіль диметилolsульфонатфосфінової кислоти (ДМСФК) здатна утворювати стійкі шести- та восьмичленні цикли із іонами кальцію (рис. 3.7).

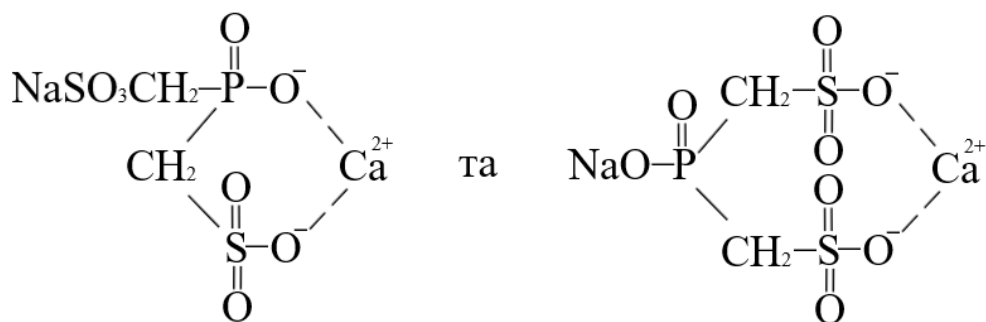


Рисунок 3.7 – Можливі хелатні комплекси ДМСФН з іонами кальцію

В даній роботі також були проведені дослідження по розробці нового способу синтезу реагенту – метилдисульфонату натрію (МДСН) (3.6).

Суть способу полягає у тому, що в процесі використовували доступний дешевий метабісульфіт натрію та параформ в співвідношенні 1:1, що забезпечує утворення продукту конденсації метилдисульфонату натрію.



Спосіб реалізується наступним чином. Метабісульфіт натрію розчиняють у воді. До метабісульфіту натрію додають розраховану кількість параформу і нагрівають до 80–90 °С. Співвідношення реагентів метабісульфіту натрію та параформу у молях 1:1. Суміш перемішують при температурі 80–90 °С до повного розчинення параформу. Після охолодження розчин метилдисульфонату натрію використовували в якості інгібітора накипоутворення і корозії металів.

Отриманий продукт здатний утворювати стійкі хелатні комплекси з іонами жорсткості і тому є ефективним інгібітором накипоутворення. Він утворює міцні комплексні сполуки із металами (рис. 3.8), стабілізує пасиваційну плівку і тому є ефективним інгібітором корозії металів, особливо в присутності іонів цинку.

Отримані сульфонатні інгібітори осадковідкладення, особливо МДСН, є суттєво дешевшими, у порівнянні із відомими інгібіторами на основі фосфонових кислот. Вони ефективні у водоциркуляційних системах в нейтральних та

слаболужних середовищах. Правда, вони недостатньо стійкі в кислих середовищах. Але такі середовища рідко використовуються у водоциркуляційних системах. Це можливо лише при промивці систем кислими розчинами для зняття карбонатних та сульфатних відкладень кальцію, відкладень гідроксидів заліза. Але для таких випадків були розроблені композиції на основі мінеральних кислот, сульфамінової кислоти у присутності інгібіторів кислотної корозії металів.

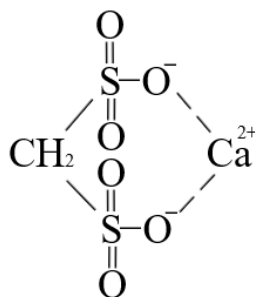


Рисунок 3.8 – Структура комплексу МДСН із кальцієм

Невисока ціна розроблених сульфонатних інгібіторів при високій їх ефективності за невисоких концентрацій має важливе значення якщо враховувати великі об'єми води у водоциркуляційних системах або великі об'єми пластових вод, які необхідно обробляти для запобігання осадковідкладення у трубопроводах.

### 3.3 Оцінка ефективності стабілізаторів накипоутворення у водних середовищах

Проблеми стабілізаційної обробки води для систем охолодження в енергетиці та промисловості є досить актуальною. Перехід від відкритих до замкнених водоциркуляційних систем вимагає підвищення якості підготовки води перед її використанням. З підвищенням якості водопідготовки знижуються об'єми води, що скидається при продувці систем. Надмірні скиди продувочної води призводять до забруднення природних водойм. Крім того, при зменшенні об'ємів води, яку скидають на продувку, зменшується забір природної води.



Інгібітори, які застосовуються у водооборотних системах охолодження повинні забезпечувати не лише захист металів від корозії, але й суттєво знижувати швидкість відкладення накипу на поверхні теплообмінного обладнання.

### 3.3.1 Оцінка ефективності інгібіторів при запобіганні утворенню карбонатних відкладень

При проведенні досліджень використовували водопровідну воду, артезіанську воду та модельні розчини з високими значеннями жорсткості та лужності води.

Результати по використанню стабілізаторів накипоутворення наведені в таблиці 3.1. Інгібітори використовували у концентраціях 1–5 мг/дм<sup>3</sup> при нагріванні їх розчинів протягом 5 годин у водопровідній воді (T=95–100 °C).

На рисунку 3.9 показано, що високу стабільність артезіанської води щодо осадковідкладень розроблені інгібітори забезпечували в умовах часткового випаровування води.

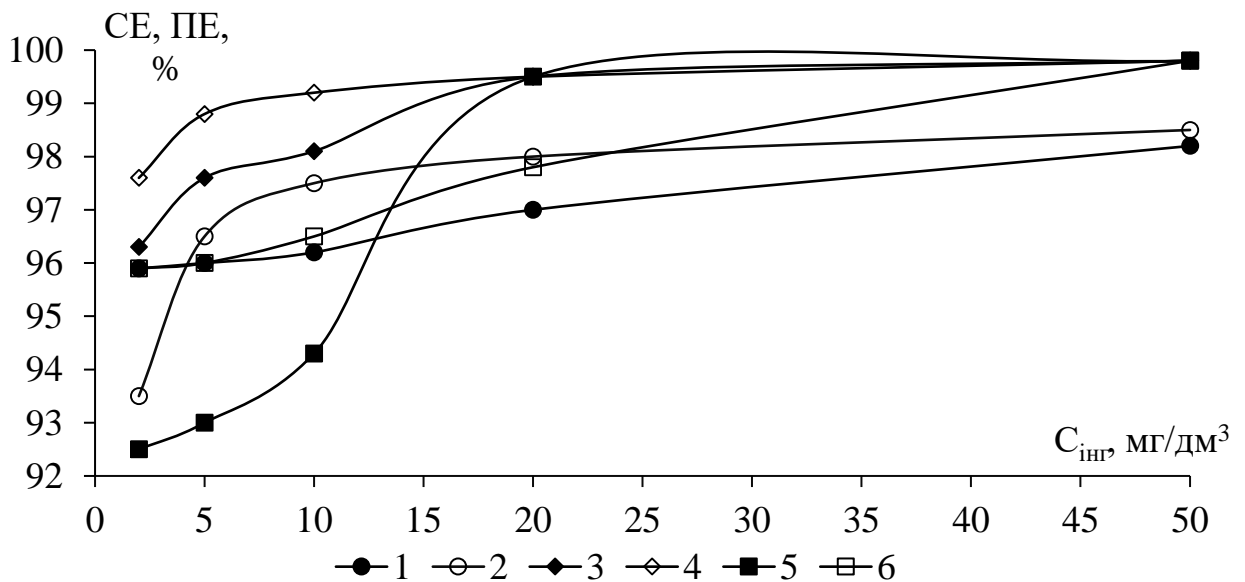


Рисунок 3.9 – Залежність стабілізаційного (1,3,5) та протинакипного (2,4,6) ефектів від концентрації інгібіторів ОЕДФК (1,2), ДМСФН (3,4), МДСН (5,6) в артезіанській воді при 40 °C ( $K_y=1,6$ )

Таблиця 3.1 – Залежність стабілізаційного та протинакипного ефектів від концентрації інгібіторів у водопровідній воді (t=5 год, T=95–100 °C)

Реагент	Концентрація інгібітора, $C_{\text{інг}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Жорсткість води, мг-екв/дм <sup>3</sup>		СЕ, %	ПЕ, %
		$Ж_{\text{поч}}$	$Ж_{\text{зал}}$		
НТМФК	0,0	3,9	2,24	—	—
	0,5		2,7	26,5	68,7
	1		2,8	33,7	71,8
	2		3,3	62,7	84,1
	5		3,4	69,9	87,2
ОЕДФК	0,0	3,7	2,22	—	—
	0,5		2,4	24,1	65,9
	1		2,9	51,8	78,4
	2		3,3	73,5	88,1
	5		3,5	86,7	94,1
МДСН	0,0	4,0	2,25	—	—
	0,5		2,8	27,7	70,0
	1		3,1	45,8	77,5
	2		3,5	69,9	87,5
	5		3,8	87,9	95
ДМСФН	0,0	4,1	2,26	—	—
	0,5		2,9	34,7	70,7
	1		3,2	51,1	78,0
	2		3,9	89,1	95,1
	5		4,0	94,6	97,6

Як видно із таблиці 3.1, відомі інгібітори накипоутворення НТМФК та ОЕДФК є достатньо ефективними. При дозі інгібіторів  $1 \text{ мг/дм}^3$  стабілізаційний ефект досягав відповідно 33,7 та 51,8 %. При дозі інгібіторів  $5 \text{ мг/дм}^3$  даний показник сягав відповідно 69,9 та 86,7 %. Синтезовані сульфонатні інгібітори МДСН та ДМСФН не поступалися фосфоновим кислотам. Стабілізаційний ефект МДСН досягав 87,9 %, а ДМСФН – 94,6 % при дозі інгібітора  $5 \text{ мг/дм}^3$ .

Як видно з рисунку 3.9, вже при концентрації інгібітора  $2 \text{ мг/дм}^3$  стабілізаційний ефект для ОЕДФК досягав 95 %, для ДМСФН – 96 % і перевищував 92 % для МДСН. Зі збільшенням витрати вказаних інгібіторів стабілізаційні ефекти складали 99–100 %. При цьому зафіксовані високі значення протинакипного ефекту, який, як правило, більший за СЕ. Жорсткість в стабілізованих розчинах після упарювання досягала  $12 \text{ мг-екв/дм}^3$  при коефіцієнті упарювання 1,6.

Для стабілізації водопровідної води, крім фосфонатних та сульфонатних інгібіторів, були використані інгібітори з карбоксильними функціональними групами – гіпан та карбоксиметилцелюлоза (КМЦ). Реагенти, що використовувалися в цих дослідженнях, окрім гіпану, були досить ефективними щодо стабілізації накипоутворення (рис. 3.10, рис. 3.11). Залишкова жорсткість в усіх пробах води вже при концентрації інгібіторів  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  почала зростати.

Також були проведені дослідження щодо визначення ефективності лимонної та винної кислот як стабілізаторів накипоутворення при підвищених температурах. Однак вони не показали позитивних результатів в даних умовах.

При концентрації  $1 \text{ мг/дм}^3$  стабілізатори ОЕДФК, МДСН мали найбільші значення залишкової жорсткості (на рівні  $3,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ ). Крім того, зі збільшенням їх концентрацій вони вели себе однаково, тобто залишкова жорсткість знизилась до певного рівня і такою залишалася.

Стабілізатор гіпан проявив себе дещо по іншому: найбільшого значення залишкової жорсткості було досягнуто при концентрації інгібітора  $2 \text{ мг/дм}^3$ , після чого почався різкий спад.

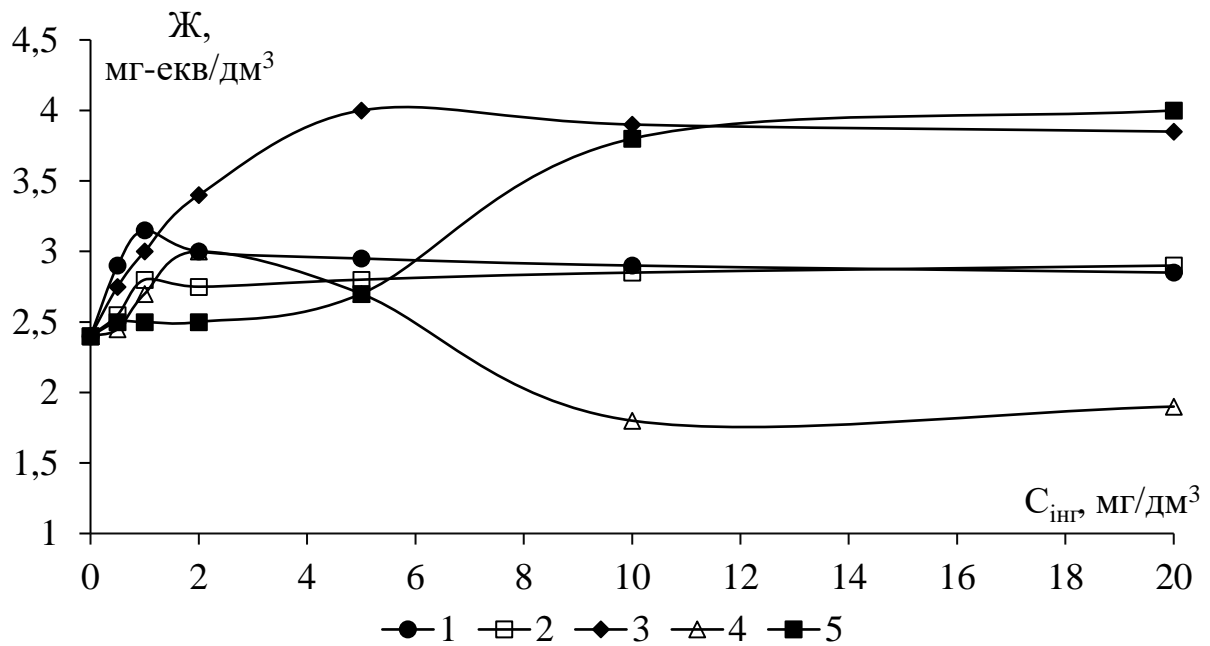


Рисунок 3.10 – Залежність жорсткості водопровідної води ( $J_{\text{поч}}=4,2$  мг-екв/дм³) при нагріванні ( $T=90-95$  °С,  $t=6$  год) від типу та концентрації антискалантів: 1 – ОЕДФК, 2 – МДСН, 3 – НТМФК, 4 – гіпан, 5 – КМЦ

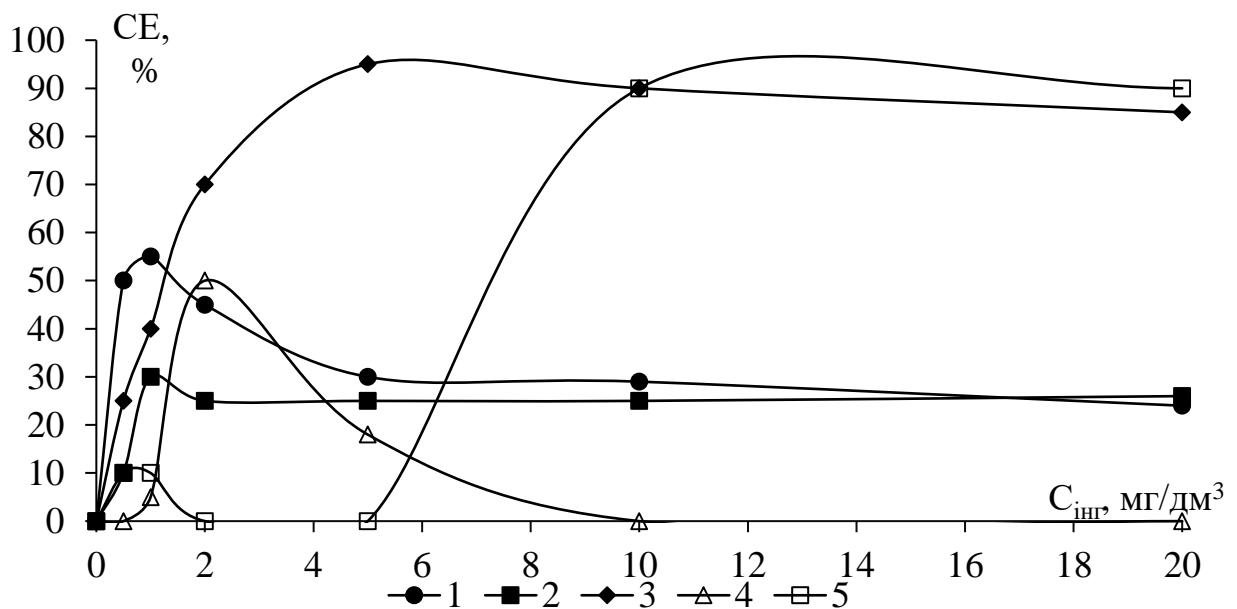


Рисунок 3.11 – Вплив типу та концентрації антискалантів на стабільність водопровідної води ( $J_{\text{поч}}=4,2$  мг-екв/дм³) при нагріванні ( $T=90-95$  °С,  $t=6$  год): 1 – ОЕДФК, 2 – МДСН, 3 – НТМФК, 4 – гіпан, 5 – КМЦ

Порівняно неефективним при малих концентраціях виявився стабілізатор КМЦ, але вже при концентрації 10 мг/дм<sup>3</sup> залишкова жорсткість води різко зросла до рівня НТМФК (4 мг-екв/дм<sup>3</sup>). А що стосується самого НТМФК, то із зростанням його концентрації збільшувалася залишкова жорсткість води, і при концентрації інгібітора 5 мг/дм<sup>3</sup> досягла максимуму (4,2 мг-екв/дм<sup>3</sup>), а далі почала повільно спадати.

Високу ефективність стабілізації водопровідної води до осадовідкладень, як показали дослідження, забезпечили більшість інгібіторів (рис. 3.11). Яскраво виражено зростання стабілізаційного ефекту антискаланта НТМФК, який за концентрації 5 мг/дм<sup>3</sup> досяг 100 %, однак за більшої концентрації інгібітора стабілізаційний ефект знизився до 83–89 %.

Стабілізаційний ефект відомого інгібітора ОЕДФК та синтезованого МДСН мав порівняно однаковий характер. За концентрації 1 мг/дм<sup>3</sup> він досягнув максимального значення. Далі, як видно на рис. 3.11, стабілізаційний ефект антискалантів суттєво знизився.

Якщо розглядати інгібітори гіпан та КМЦ, то вони ведуть себе не так, як інші. Гіпан порівняно добре працює лише при концентрації 2 мг/дм<sup>3</sup>, при цьому стабілізаційний ефект становить 50 %. З подальшим збільшенням концентрації гіпану стабілізаційний ефект не спостерігається. Інгібітор КМЦ виявився ефективним лише при великих його концентраціях, тобто при концентрації 10 мг/дм<sup>3</sup> стабілізаційний ефект складав 89 %.

Часто для вододефіцитних промислових регіонів в системах охолодження використовують високомінералізовані води з високою жорсткістю, карбонатний індекс яких перевищує 70 (мг-екв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>. Стабілізація таких вод до осадковідкладень є складною проблемою. Оцінку ефективності розроблених та відомих інгібіторів осадковідкладення здійснювали по зміні жорсткості шахтної води і при її нагріванні до температури 95–100 °С в присутності інгібіторів. Результати наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Залежність стабілізаційного та протинакипного ефектів від дози ряду реагентів у шахтній воді М-1 (рН=7,7; Ж=16,8 мг-екв/дм<sup>3</sup>; [Ca<sup>2+</sup>]=12 мг-екв/дм<sup>3</sup>; Л=9,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>; t=5 год; T=90–100 °С)

Реагент	Доза реагенту, Д, мг/дм <sup>3</sup>	Залишкова жорсткість води, Ж <sub>зал</sub> , мг-екв/дм <sup>3</sup>	Стабілізаційний ефект, %	Протинакипний ефект, %
МДСН	0	11,4	—	—
	0,5	11,6	2,9	63,7
	1	12,0	8,8	65,9
	2	12,2	11,8	67,0
	5	13,4	29,4	73,6
ОЕДФК	0	11,4	—	—
	1	11,6	2,9	63,7
	2	11,8	5,9	64,8
	5	13,0	23,5	71,4
	10	14,0	38,2	76,9

З таблиці 3.2 видно, що обробка таких вод стабілізаторами не давала бажаного результату. Без спеціальної обробки такі води не придатні для використання в системах охолодження. В подальшому нами була розроблена композиція по стабілізаційній обробці шахтної води. Це композиція сірчаної і фосфонової кислот, що забезпечувала 100 % стабільність води при її карбонатному індексу 204 (мг-екв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>. При цьому витрата сірчаної кислоти не перевищувала 50 мг/дм<sup>3</sup>, а фосфонових кислот – 1 мг/дм<sup>3</sup>. Такі ж результати отримано при застосуванні суміші сірчаної кислоти та МДСН. Результати досліджень зображені на рис. 3.12 – 3.14.

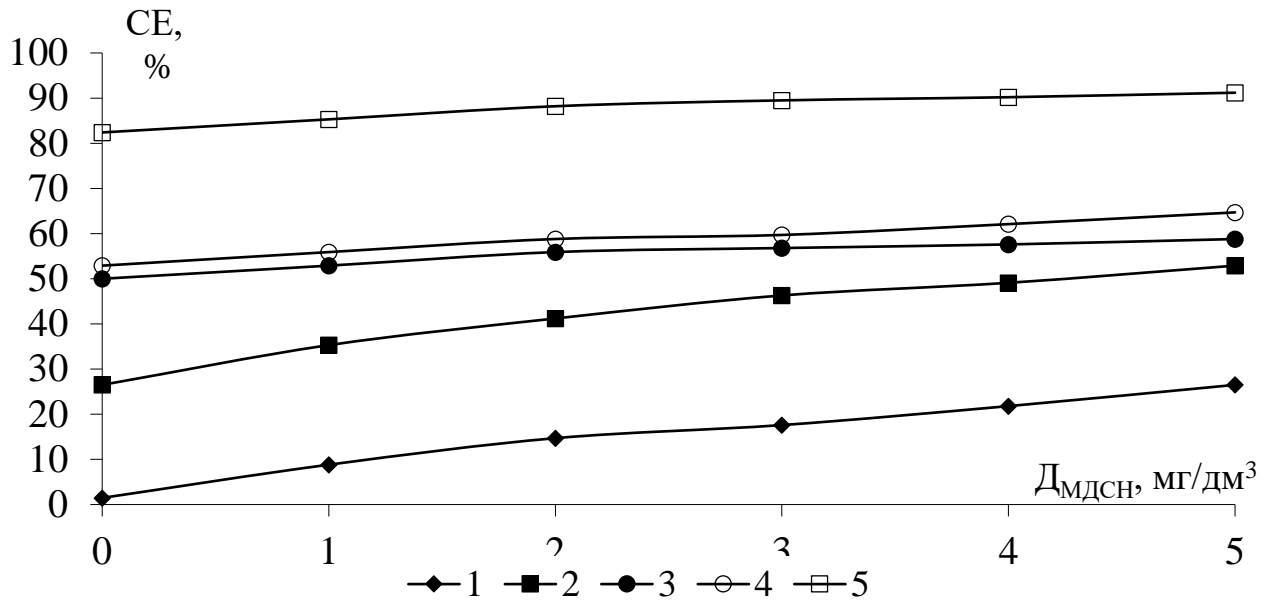


Рисунок 3.12 – Вплив дози МДСН в шахтній воді М-1 ( $J=18,2$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $[Ca^{2+}]=5,8$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $[Mg^{2+}]=12,4$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $L=15,6$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $pH=7,98$ ,  $[Cl^-]=100$  мг/дм<sup>3</sup>,  $[SO_4^{2-}]=800$  мг/дм<sup>3</sup>) та вмісту  $H_2SO_4$ , мг-екв/дм<sup>3</sup>: 2 (1); 4 (2); 6 (3); 8 (4); 10 (5) на стабілізаційний ефект

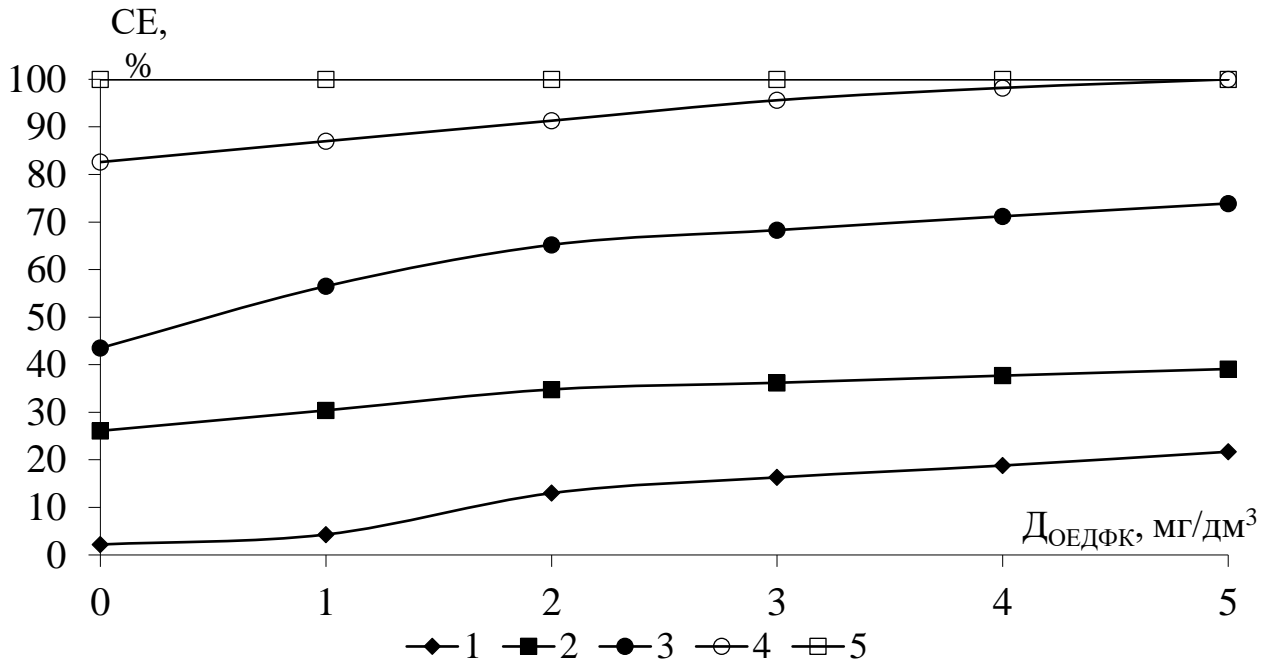


Рисунок 3.13 – Вплив дози ОЕДФК в шахтній воді М-1 ( $J=16$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $[Ca^{2+}]=6,4$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $[Mg^{2+}]=9,6$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $L=14,4$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $pH=7,74$ ,  $[Cl^-]=100$  мг/дм<sup>3</sup>,  $[SO_4^{2-}]=800$  мг/дм<sup>3</sup>) та вмісту  $H_2SO_4$ , мг-екв/дм<sup>3</sup>: 2 (1); 4 (2); 6 (3); 8 (4); 10 (5) на стабілізаційний ефект

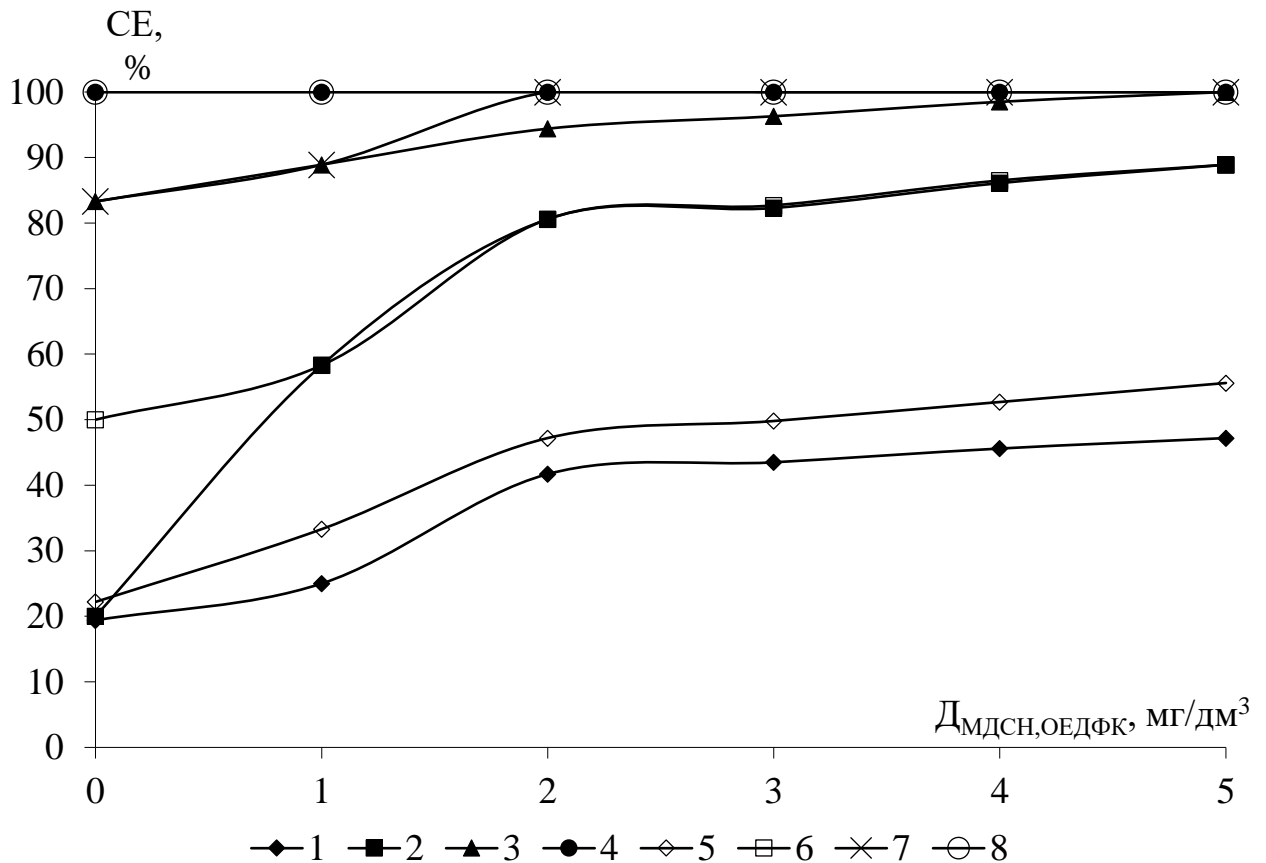


Рисунок 3.14 – Вплив дози МДСН (1, 2, 3, 4) та ОЕДФК (5, 6, 7, 8) в шахтній воді М-1 ( $J=16,8$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $[Ca^{2+}]=12$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $[Mg^{2+}]=4,8$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $L=14,5$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $pH=7,685$ ,  $[Cl^-]=100$  мг/дм<sup>3</sup>,  $[SO_4^{2-}]=800$  мг/дм<sup>3</sup>) та вмісту  $H_2SO_4$ , мг-екв/дм<sup>3</sup>: 2 (1; 5); 4 (2; 6); 6 (3; 7); 8 (4; 8) на стабілізаційний ефект

Як видно з рисунків 3.12–3.14, ефективність стабілізації води залежить від витрати інгібіторів та витрати сірчаної кислоти. Не дивлячись на те, що жорсткість води сягала 16,0–18,2 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а лужність 14,4–15,6 мг-екв/дм<sup>3</sup> вже при дозі сірчаної кислоти на рівні 4 мг-екв/дм<sup>3</sup> стабілізаційний ефект досягав 70–80 % при дозах інгібіторів 2–5 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 3.14). При дозах 6–8 мг/дм<sup>3</sup> стабілізаційний ефект залежав від характеристик води (рис. 3.12–3.14) і змінювався від 60 до 100 % при дозах інгібіторів 1–5 мг/дм<sup>3</sup>. Як видно з рисунку 3.14 різниця у стабілізаційних ефектах від використання інгібіторів МДСН та ОЕДФК була незначною при витраті сірчаної кислоти 2 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а при біль-



ших концентраціях сірчаної кислоти ефективність МДСН та ОЕДФК була однаковою. Отже, вибір оптимальних співвідношень інгібіторів і сірчаної кислоти забезпечує значне зростання ефективності захисту обладнання від осадковідкладень.

### **3.3.2 Застосування інгібіторів осадковідкладень у високомінералізованих розчинах**

Зазвичай високомінералізовані води не використовуються у системах теплопостачання та системах охолодження. Проте такі розчини утворюються при зворотньоосмотичному опрісненні води. Високим рівнем мінералізації характеризуються і пластові води в нафтових та газових родовищах. При цьому інтенсивне відкладення осадів є причиною виведення з ладу трубопроводів та обладнання. Кондиціонування такої води шляхом пом'якшення та знесолення неможливо. Тому чи не найперспективнішим заходом є застосування інгібіторів осадковідкладень. Насамперед, вирішувати проблему запобігання відкладенням гіпсу, який при концентраціях вищих 30 мг-екв/дм<sup>3</sup> досить легко відкладається на поверхні трубопроводів, особливо за підвищених температур.

Тому для вирішення даної проблеми нами було досліджено ряд інгібіторів, включаючи фосфонатні, сульфонатні та карбоксилатні реагенти.

В разі стабілізаційної обробки високомінералізованих розчинів, що містили іони кальцію та сульфат-іони, найефективнішим стабілізатором накипоутворення виявилась НТМФК (рис. 3.15).

Як видно з рисунку 3.15, за концентрації НТМФК 5 мг/дм<sup>3</sup> залишкова жорсткість зменшувалася всього зі 150 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 143 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Дана концентрація НТМФК для вибраного середовища є оптимальною, так як при подальшому її збільшенні залишкова жорсткість тримається практично на постійному рівні.

Слід відмітити, що інші інгібітори значно поступались НТМФК. Так карбоксиметицелюлоза (КМЦ) та гіпан вели себе однаково, тобто з ростом їх кон-

центрації збільшувалася залишкова жорсткість розчину. В діапазоні концентрацій 5–30 мг/дм<sup>3</sup> значення залишкової жорсткості в разі використання КМЦ були вищі за гіпан, хоча за концентрації 50 мг/дм<sup>3</sup> вони стали майже однаковими, 139,5 та 137 мг-екв/дм<sup>3</sup> відповідно.

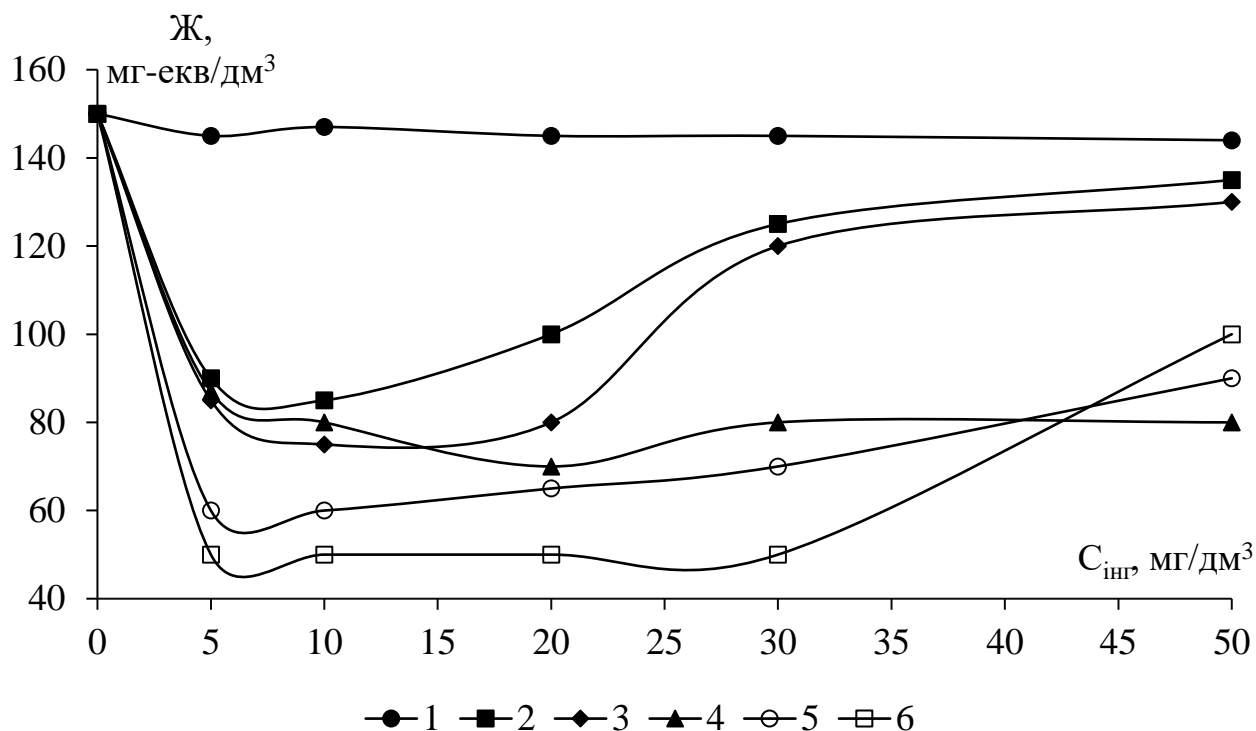


Рисунок 3.15 – Вплив типу та дози стабілізатора накипоутворення на залишкову жорсткість розчину ( $[Ca^{2+}] = [Na^{+}] = [Cl^{-}] = [SO_4^{2-}] = 150$  мг-екв/дм<sup>3</sup>) ( $t=48$  год,  $T=25$  °C): 1 – НТМФК, 2 – КМЦ, 3 – гіпан, 4 – лимонна кислота, 5 – МДСН, 6 – ОЕДФК

Як стабілізатор лимонна кислота при малих концентраціях (5–10 мг/дм<sup>3</sup>) працював неефективно. Максимальне значення залишкової жорсткості розчину (87 мг-екв/дм<sup>3</sup>) було досягнуто за концентрації реагенту 5 мг/дм<sup>3</sup>. При подальшому збільшенні концентрації лимонної кислоти даний реагент втрачав свої стабілізаційні властивості, залишкова жорсткість розчину зменшується до 80 мг-екв/дм<sup>3</sup> при дозі інгібітора 50 мг/дм<sup>3</sup>.

Майже однаково себе проявили відомий стабілізатор накипоутворення ОЕДФК та синтезований нами інгібітор МДСН. Дані реагенти працюють лише

при високих концентраціях, на рівні  $50 \text{ мг/дм}^3$ . Крім того, було виявлено, що залишкова жорсткість розчину в разі використання ОЕДФК при малих концентраціях була навіть нижчою як у холостій пробі. Так залишкова жорсткість розчину в холостій пробі складала  $55 \text{ мг-екв/дм}^3$ , а при застосуванні ОЕДФК в концентраціях  $5\text{--}30 \text{ мг/дм}^3$  вона коливалася в межах  $50\text{--}51,8 \text{ мг/дм}^3$ .

Дані по стабілізаційних ефектах (СЕ) використаних реагентів наведені на рисунку 3.16. В цілому, величини стабілізаційних ефектів різних реагентів пропорційні значенням залишкової жорсткості оброблених розчинів. Тому в даному випадку кращі результати були отримані при використанні НТМФК. Стабілізаційний ефект при її використанні сягав  $92\%$  при дозі  $5 \text{ мг/дм}^3$  та  $100\%$  при дозі  $10 \text{ мг/дм}^3$ .

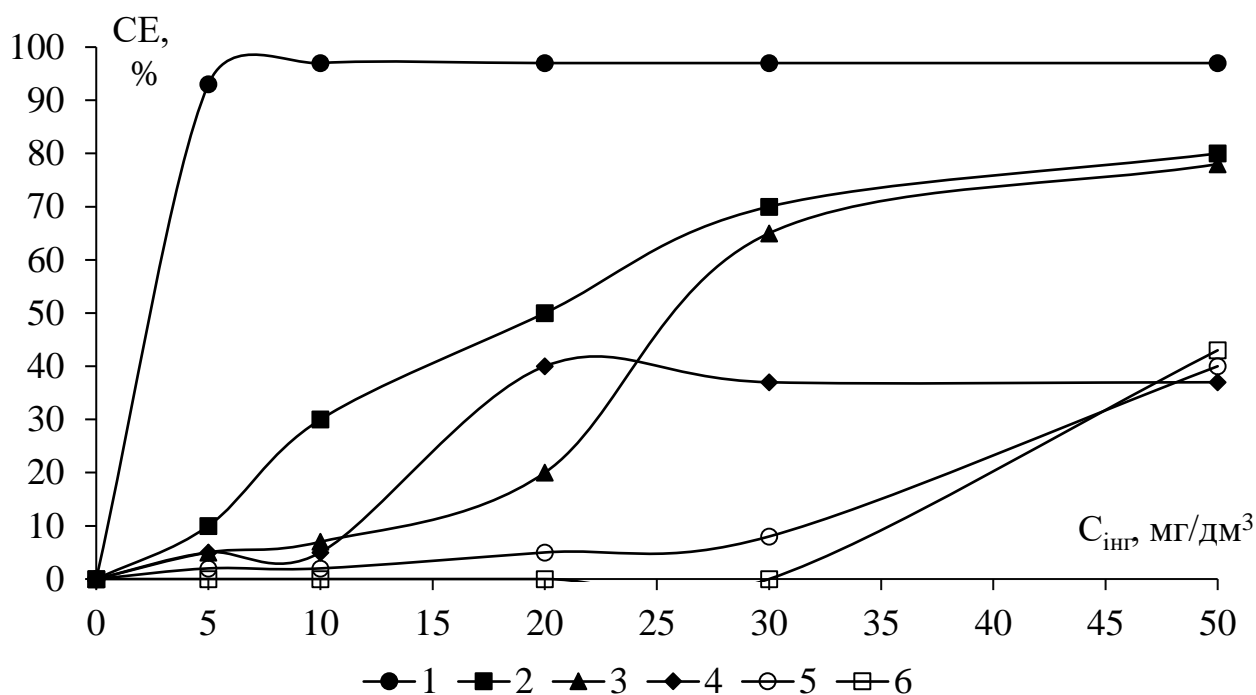


Рисунок 3.16 – Вплив типу та концентрації антискалантів на стабільність розчинів ( $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = 150 \text{ мг-екв/дм}^3$ ): 1 – НТМФК, 2 – КМЦ, 3 – гіпан, 4 – лимонна кислота, 5 – МДСН, 6 – ОЕДФК

Синтезований інгібітор МДСН проявив себе в сульфатних розчинах неефективним за концентрацій до  $10 \text{ мг/дм}^3$ . При збільшенні концентрації стабілізаційний ефект підвищився до  $43,2\%$ .

Щодо оцінки ефективності антискалантів у модельному розчині, близькому за складом до концентратів, що утворюються при зворотньоосмотичному опрісненні морської води, результати були неоднозначними. Проблемою було те, що жорсткість у модельному розчині без інгібіторів при зберіганні протягом двох діб при кімнатній температурі практично не змінювалась. Сумарне зниження жорсткості, у порівнянні з теоретично розрахованим значенням, досягало 14 мг-екв/дм<sup>3</sup>, що не більше 15 % від вибраного рівня жорсткості. Тому на отримані результати в значній мірі впливала похибка експерименту. Отримані основні результати наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Вплив реагентів на стабільність модельного розчину концентрату зворотньоосмотичного опріснення морської води (М–2)

Концентрація інгібітора, мг/дм <sup>3</sup>	Залишкові концентрації іонів жорсткості, мг-екв/дм <sup>3</sup>			СЕ, %		
	Ж <sub>заг</sub>	Ca	Mg	Ж <sub>заг</sub>	Ca	Mg
1	2	3	4	5	6	7
0	100,0	32,5	67,5	–	–	–
ОЕДФК						
5	103,0	34,5	68,5	21,4	36,4	12,3
10	105,0	36,0	69,0	35,7	63,6	20,0
20	107,0	36,5	70,5	50,0	72,7	40,0
30	103,0	35,0	68,0	21,4	45,5	6,7
50	103,0	37,5	65,5	21,4	90,9	-
НТМФК						
5	107,5	36,0	71,5	53,6	63,6	53,3
10	107,0	34,0	72,5	50,0	36,4	66,7
20	105,0	36,9	68,1	35,7	80,0	8,0
30	105,0	36,7	68,5	35,7	76,4	13,3

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4	5	6	7
50	104,0	36,5	67,5	28,6	72,7	0,0
Гіпан						
5	104,0	36,5	67,5	28,6	72,7	0,0
10	105,5	36,0	69,5	39,3	63,6	26,7
20	102,5	36,0	66,5	17,9	63,6	-
30	103,0	35,5	67,5	21,4	54,5	0,0
50	101,0	35,5	65,5	7,1	54,5	-
Винна кислота						
5	109,0	37,5	71,5	64,3	90,9	53,3
10	108,0	37,5	70,5	57,1	90,9	40,0
20	108,5	37,2	71,3	60,7	85,5	50,7
30	107,5	37,5	70,0	53,6	90,9	33,3
50	108,0	37,5	70,5	57,1	90,9	40,0
Лимонна кислота						
5	109,0	37,5	71,5	64,3	90,9	53,3
10	110,0	37,5	72,5	71,1	90,9	66,7
20	104,0	36,5	67,5	28,6	72,7	0,0
30	104,0	36,5	67,5	28,6	72,7	0,0
50	105,0	36,5	68,5	35,7	72,7	13,1
ПАА						
5	106,0	34,5	68,5	42,9	36,4	13,1
10	105,0	34,5	68,5	35,7	36,4	13,1
20	105,0	34,0	68,5	35,7	27,2	13,1
30	103,0	34,5	67,5	21,4	36,4	0,0
50	103,0	34,2	68,0	21,4	30,9	6,7

Як видно з таблиці 3.3, відомий антискалант ОЕДФК, в цілому, характеризувався невисоким значенням стабілізаційного ефекту – до 50 % при дозах від 5 до 50 мг/дм<sup>3</sup>. Дещо вища ефективність була іншого фосфонатного інгібітору НТМФК. При його використанні було досягнуто стабілізаційного ефекту на рівні 28–53 %. При чому кращі результати отримано при менших дозах інгібітору. Значно вищою була ефективність даних інгібіторів по стабілізаційному ефекту по іонах кальцію. Саме вони здатні утворювати нерозчинні карбонати та сульфати. Так, по кальцію стабілізаційний ефект для ОЕДФК сягав 36,4–90,9 %, для НТМФК – 36–80 %, а при дозі 5 мг/дм<sup>3</sup> сягав 63,6 %.

Зазвичай в зворотньоосмотичному опрісненні води використовують антискаланти, що містять в якості функціональних карбоксильні групи. Частіше за все це олігомери акрилової, метакрилової кислот та інші подібні сполуки. Тому нами були використані в якості інгібіторів винна та лимонна кислоти, а також гіпан (гідролізований поліакрилонітріл) та гідролізований поліакриламід (ПАА), карбоксиметилцеллюлоза, які також є полікарбоксильними сполуками.

Як видно з таблиці 3.3, із розглянутих речовин лише винна та лимонна кислота забезпечували задовільну ефективність. По загальній жорсткості стабілізаційний ефект для них сягав 60–70 %, а по кальцію сягав 91 %. Застосування гіпану, гідролізованого ПАА та карбоксиметилцеллюлози було неефективним в даній серії дослідів.

Як уже згадувалось вище, особливо гостро стоїть проблема антискалантів в нафтодобувній та газодобувній галузі. Внаслідок попадання у пластові води карбонових кислот, вони можуть мати слабокислі середовища.

Склад і характеристики пластових вод нафто- та газодобування наведені в таблицях 3.4 та 3.5.

Очевидно, що сульфонатні інгібітори накипоутворення в даних умовах малоефективні, так як в кислому середовищі вони можуть розкладатись з виділенням формальдегіду та SO<sub>2</sub>.

Інгібітори, що містять карбоксильні групи, також не перспективні, тому що в кислому середовищі вони переходять в асоційований стан. Інгібітори на

основі поліфосфатів будуть гідролізуватись з утворенням о-фосфатів, що сприятиме інтенсифікації осадовідкладень.

Таблиця 3.4 Характеристики пластових вод родовищ ПАТ «Укрнафта» (II півріччя 2018 р.)

№ свердловини	pH	Аніони, мг/дм <sup>3</sup>			Катіони, мг/дм <sup>3</sup>			Мінералізація, мг/дм <sup>3</sup>
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Леляківське родовище								
ДНС Леляки	6,27	67,122	113450	595,4	4208,4	1094,4	66875,9	186290,88
1	5,76	54,9	93500	266,2	6012	7417,6	39594,2	146845,6
34	6,85	61,0	102814	19,3	6813,6	1094,4	56710,7	167512,8
67	7,06	73,2	98000	807,4	5410,8	7296	43701,0	155288,4
310	7,21	97,6	108132	1104,1	6212,4	1824	59982,7	177352,4
Прилуцьке родовище								
ДНС Сухопол	5,7	61,02	127631	354,9	6613,2	1824	71782,27	208266,2
18	6,44	170,9	113450	459,4	7414,8	2188,8	61064,9	184748,4
23	6,44	122,0	106359	299,6	13426,8	729,6	52259,0	173196,0
36	5,95	79,3	161311	283,3	13827,6	486,4	87843,1	263830,9
45	7,12	122,0	77997	636,0	4408,8	486,4	44881,4	128531,2
Гнідинцівське родовище								
КНС Гнідинці	6,82	170,86	77997	473,6	3406,8	851,2	45275,1	128174,2
6	6,754	122,0	67361	1289,0	1002	3526,4	36394,6	109694,7
120	6,57	85,4	88633	331,5	5010	3040	46026,7	143126,1
212	6,84	91,5	75000	943,4	5811,6	6566,4	29809,1	118222,0

Продовження таблиці 3.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Мільківське родовище								
2	6,5	36,6	71000	915,8	10220,4	7174,4	20948,2	110295,4
61	5,6	12,2	92000	772,8	7615,2	6931,2	37938,3	145269,7
69	5,13	24,4	147130	285,6	14028	5593,6	68616,4	235677,9
Богданівське родовище								
2	6,07	97,6	223354	953,2	7615,2	1702,4	13381,3	366903,7
58	6,6	54,9	95500	645,4	7615,2	13862,4	26876,1	144554,1
61	6,52	85,4	115222	535,8	7815,6	1094,4	63854,4	188607,9
Щурівське родовище								
75	6,2	555,3	139500	378,2	1803,6	11065,6	67487,6	220790,3
85	5,44	109,8	145357	295,9	14228,4	1459,2	75198,9	236649,5
86	5,0	652,9	152448	234,3	601,2	13011,2	73498,0	240445,6
Малодівицьке родовище								
КНС Мала Діва	6,02	109,84	136494	322,4	5210,4	2432	77975,37	222544,07
43	6,26	122,0	163084	366,4	8216,4	1094,4	94335,1	267218,1
45	6,39	164,8	106359	432,7	10220,4	729,6	56026,2	173932,7
Скороходівське родовище								
78	5,88	67,1	157766	244,2	15831,6	1216	81819,8	256944,6
90	6,21	91,5	143585	326,1	14228,4	729,6	75456,4	234416,7
206	6	91,5	179038	223,7	17234,4	1824	92822,3	291233,6
Яроцівське родовище								
ДНС Яро- шівка	5,75	115,938	152448	200,8	12424,8	1702,4	81357,55	248249,4
57	5,68	61,02	189674	163,4	26653,2	8147,2	76721,73	301420,06
Малтахівське родовище								
102	5,56	54,918	166629	242,0	15430,8	608	89182,78	272147,56



Продовження таблиці 3.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
117	5,63	79,326	1555993	248,3	15430,8	608	82304,17	254663,84
Софіївське родовище								
13	4,08	30,51	171947	172,2	27254,4	1216	77823,1	278443,28
53	5,32	36,612	159539	196,7	18236,4	1459,2	79702,4	259169,78
Талалаївське родовище								
КНС Талалаїв	6,27	176,96	122313	241,3	6012	1702,4	69250,6	199696,13

Таблиця 3.5 – Характеристики пластових вод із свердловин родовищ підприємства ГПУ «Полтавагазвидобування» (І півріччя 2018 р.)

№ свердловини	pH	Склад компонентів, мг-екв/дм <sup>3</sup>							Мінералізація, мг/дм <sup>3</sup>
		Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup>	Органічні кислоти	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Машівське родовище									
100	5,4	5600	6,07	11,2	1425	925	3269,07	1056	314688,2
106	7,1	3940	0,41	6,8	270	230	3447,23	384	227642,8
110	7,0	1800	0,86	7,6	160	220	1428,48	360	103072,4
110	6,82	860	2,02	7,6	110	100	660,23	2292	49711
121	5,7	1680	0,89	8,4	590	340	759,49	384	93570,27
122	7,0	2480	1,06	7,6	290	400	1798,69	432	140504,9
ТДПУ Копили									
30	6,4	25	0,86	12	12,5	4,5	20,88	132	2488,11
34	5,95	2800	10,63	10,8	650	225	1946,48	1380	160992,1
35	6,23	2800	0,41	38	525	325	1988,44	1140	161834,87
38	9,0	950	13,31	4,4	20	45	936,94	0	58131,67
101	5,3	4700	3,5	21,2	1275	100	3349,73	804	271937,88

Продовження таблиці 3.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Східно-Машівське родовище									
51	6,5	72	0,27	25,2	20	27,5	49,97	900	5988
51	5,0	14	1,34	2	4,5	3	9,85	72	1036,84
119	5,6	54	0,89	5,6	19	12,5	29	216	3500
120	4,7	18	0,62	6	5,5	2,5	16,64	240	1559,25
Відраденське ГКР									
20	5,7	510	0,69	8	150	15	353,7	300	29930,02
28	6,8	51	0,24	4,4	15,5	3,5	36,64	228	3284,28
28	6,1	27	0,34	4,4	4,5	1	26,29	72	1953,29
Східно-Полтавське родовище									
7	7,7	545	0,45	3,6	155	105	289,08	576	30600,54
8	6,4	6950	1,13	13,2	3275	2775	914,35	600	367714,57
8	7,6	640	0,79	5,2	270	125	251,02	720	35755,72
Степне родовище									
3	6,9	3200	2,43	3,2	375	200	2630,71	288	184243,4
18	6,14	2700	1,06	4,4	340	190	2175,71	288	155246,76
Новоукраїнське родовище									
21	5,84	63	5,83	6,0	7,5	45	22,33	2364	4090,89
31	5,72	59	6,38	5,2	7,0	50	13,61	2916	3778,81
Розумівське родовище									
25	6,05	210	0,21	4	33,33	15	165,94	4740	12372,5
33	5,7	36	0,34	5,2	8	2,5	31,04	1224	2514,86
40	5,0	3500	7,78	2,4	275	1325	1911,14	24	190286,26
43	6,8	820	0,79	12	680	150	2,82	96	45365,12
43	4,0	6000	3,33	7,6	2700	350	2961,15	2160	339874,71
422	5,8	1400	1,44	9,2	240	190	980,66	720	79951,51
Чутівське родовище									
57	7,3	85	0,58	11,6	7	17	73,18	372	5779,82

Продовження таблиці 3.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
65	6,9	1600	9,77	5,6	315	35	1265,42	240	93393,57
67	5,1	3650	19,1	12,8	725	125	2832	2460	212319,62
84	7,5	950	1,65	10,8	40	30	892,48	96	56120,25
86	6,7	313	2,13	9,6	65	23,5	236,26	5496	18810,97
Веснянківське родовище									
101	4,81	15	0,72	4	2,5	4,5	12,72	2544	1207,85
104	4,0	3450	1,89	6,4	1975	1150	333,94	660	184113,55
104	6,58	790	1,03	4,4	595	65	135,51	672	44168,11
104	5,8	7100	0,45	7,2	1850	2850	2413,47	4500	379934,41
Зачепилівське родовище									
31	6,6	1500	1,17	2	0240	160	1103,3	55	85509,06
76	6,67	1720	0,48	2,4	170	200	1353,07	132	98135,05

Серед інших відомих інгібіторів накипоутворення самими ефективними є фосфонові та нітрилфосфонові кислоти. ОЕДФК та НТМФК є ефективним стабілізаторами накипоутворення. Їх стабілізаційні ефекти для водопровідної води при 95 °С складають 69,9 % і 86,7 % відповідно.

На основі даних кислот була розроблена нова композиція Р-33 (ТУ У 20.1-05761293-001:2016) – реагент для запобігання осадкоутворень. Склад композиції наведено в таблиці 3.6. Дана суміш показала чудові результати при таких же високих температурах (Т=90 °С, t=5 год), але в більш жорстких середовищах (табл. 3.7).

Навіть при таких високих вихідних жорсткостях води (230–490 мг-екв/дм<sup>3</sup>) реагент Р-33 в концентрації 20 мг/дм<sup>3</sup> забезпечував стабілізаційний ефект на рівні 56,0–93,3 %, а протинакипний ефект – 95,5–99,3 %. З підвищенням концентрації реагенту до 50 мг/дм<sup>3</sup> стабілізаційний та протинакипний ефекти сягали 100 % значення.

Виробництво даного регенту налагоджено на ПАТ «Київський завод РІАП». Дослідна партія регенту пройшла випробування на об'єкті ГЗНГ №3 (ГЗ-3) та ГТУ-3 «Струтин» НГВУ «Долиналифтогаз» за участі представників НДП і ПАТ «Укрнафта».

Таблиця 3.6 – Органолептичні та фізико-хімічні показники регенту Р-33

Назва показника	Норма для регенту Р-33	Метод контролювання згідно з
1. Зовнішній вигляд, колір, запах	Безбарвна прозора рідина, без запаху	6.1
2. Густина за температури (20±1) °С, г/см <sup>3</sup>	1020–1050	ДСТУ 7261
3. Водневий показник, од. рН	6,0–8,5	6.2.1
4. Температура кипіння, °С, не менше	100	ДСТУ ГОСТ 18995.6
5. Масова частка неорганічних солей, %, не менше	5,0	6.2.10
6. Масова частка натрієвої солі оксиетилендифосвонової кислоти, %, не більше	5,0	6.2.3
7. Масова частка нітрилотриметилфосфонової кислоти, %, не більше	5,0	6.2.4
8. Масова частка гідролізованого поліакриламиду, %, не менше	1,0–3,0	6.2.5
9. Сумарний вміст фосфових кислот, %, не менше	5,0	6.2.3, 6.2.4
10. Руйнування хімічно-осадженого гіпсу, %, не менше	90	6.2.9
11. Масова частка протикорозійних присадок (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ), %, не менше	0,1	6.2.7
12. Масова частка нерозчинного залишку у воді, %, не більше	1,0	6.2.11

Таблиця 3.7 – Залежність стабілізаційного та протинакипного ефектів від концентрації реагенту Р-33 та складу вихідного розчину

Концентрація Р-33, мг/дм <sup>3</sup>	Жорсткість води, мг-екв/дм <sup>3</sup>		СЕ, %	ПЕ, %
	Ж <sub>поч</sub>	Ж <sub>зал</sub>		
дистильована вода, 73 г/дм <sup>3</sup> NaCl, 10 г/дм <sup>3</sup> MgSO <sub>4</sub> , 10 г/дм <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub> *, **				
0	230	212	—	—
20		228	88,9	99,1
50		230	100	100
100		230	100	100
водопровідна вода, 73 г/дм <sup>3</sup> NaCl, 10 г/дм <sup>3</sup> MgSO <sub>4</sub> , 10 г/дм <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub>				
0	284	254	—	—
20		282	93,3	99,3
50		284	100	100
100		284	100	100
водопровідна вода, 73 г/дм <sup>3</sup> NaCl, 20 г/дм <sup>3</sup> MgSO <sub>4</sub> , 20 г/дм <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub>				
0	490	440	—	—
20		468	56	95,5
50		490	100	100
100		490	100	100
водопровідна вода, 100 г/дм <sup>3</sup> NaCl				
0	5,5	5,1	—	—
10		5,5	100	100
20		5,5	100	100
50		5,5	100	100

\* — масометричний показник корозії, Р-33 мг/дм<sup>3</sup> — г/(м<sup>2</sup>·год):  
0 — 0,148423; 2 — 0,097403; 5 — 0,104259; 10 — 0,097604;

\*\* — глибинний показник корозії, Р-33 мг/дм<sup>3</sup> — мм/рік: 0 — 0,165439; 2 — 0,108570; 5 — 0,116212; 10 — 0,108794

Отримано відповідний акт дослідно-промислових випробувань. Згідно цього акту реагент Р-33 забезпечував високий стабілізаційний ефект, а саме:

- середні стабілізовані значення показника транспорту солей жорсткості після подачі інгібітора солевідкладень Р-33 в концентрації 50 г/т на ГТУ-3 «Струтин» становили 99,7–100 % (фонові показники транспорту солей жорсткості від 76 до 89 %) (за регламентом технічного процесу має бути не нижче 85 %);

- середні стабілізовані значення показника транспорту солей жорсткості після подачі інгібітора солевідкладень Р-33 в концентрації 50 г/т на ГЗ-3 склали 100 % (фонові показники транспорту солей жорсткості від 77 до 84 %) (за регламентом технічного процесу має бути не нижче 85 %);

- за даними гравіметричних досліджень ефективність захисту від солевідкладень при дозі інгібітора 50 г/т склали в середньому 98 % на ГТУ-3 «Струтин» та 97 % та ГЗ-3.

### **3.4 Визначення ефективності сульфонатних та фосфонатних реагентів як інгібіторів корозії металів**

Відомо, що більшість стабілізаторів накипоутворення, у складі яких є поліфосфати, фосфонові кислоти, є ефективними інігібіторами корозії сталі в аерованих водних середовищах. Вони ефективні при захисті металу від корозії у прісній воді. У випадку, коли рівень мінералізації більше 1000 мг/дм<sup>3</sup>, дані речовини втрачають свої захисні властивості. Пов'язано це з тим, що реагенти даного складу є пасиваційними інгібіторами корозії, які захищають метал від корозії за рахунок утворення на поверхні сталі пасиваційної кисневої плівки. Інгібітори стабілізують кисневу плівку, а сама плівка гідрофобізує поверхню металу [144]. Захисний ефект підсилюється за наявності в розчині іонів d-металів. Кращі результати отримано у присутності іонів хрому (III), цинку та інших. Це пов'язано з тим, що іони металів у присутності фосфатних або фосфонатних

інгібіторів стабілізують кисневу плівку, яка, в свою чергу, гідрофобізує поверхню металу. Подібний ефект спостерігається і у присутності катіонів інших металів – кальцію, магнію та алюмінію [145]. Проте при підвищенні рівня мінералізації води захисний ефект даних інгібіторів зводиться до нуля. Це обумовлено тим, що гідрофобізуюча киснева плівка на поверхні металу зникає. Слід відмітити що, за рахунок збільшення електропровідності розчину значно зростає і відстань між катодною та анодною зоною. Це перешкоджає утворенню окисної захисної плівки на поверхні металу, так як анодне окислення останнього відбувається на значній відстані від його поверхні. Особливо це явище видно при корозії кольорових металів, наприклад міді чи латуні [146]. Тому розроблені нові інгібітори корозії диметилсульфонатфосфінат натрію (ДМСФН) та метилendisulfonat натрію (МДСН) – в основному досліджували у водопровідній воді в динамічних та статичних умовах.

Цікаво відмітити, що інгібітори пасиваційного типу краще захищають метал в умовах інтенсивної аерації води. Хоча без інгібітора в даних умовах швидкість корозії сталі зростає із покращення дифузії кисню до поверхні металу під час перемішуванні води. При використанні інгібітора за інтенсивної подачі кисню до поверхні металу пасиваційна плівка на поверхні металу стійкіша і краще захищає його (метал) від контакту з водою. За меншої інтенсивності подачі кисню до поверхні металу він кородує повільніше, адже в нейтральному середовищі корозія проходить, в основному, за рахунок кисневої деполяризації. Проте інгібітор захищає метал значно гірше, тому що кисню недостатньо для утворення пасиваційної гідрофобізуючої плівки. Це підтверджують результати корозійних досліджень (табл. 3.8).

Сульфонатні стабілізатори накипоутворення є ефективними інгібіторами корозії.

ДМСФН та МДСН, які є високоефективними інгібіторами накипоутворення, забезпечують захист від корозії на рівні ОЕДФК. При їх використанні в концентраціях 1–5 мг/дм<sup>3</sup> спостерігався високий ступінь захисту від корозії в

динамічних умовах. Це характерно для всіх інгібіторів даного типу, які забезпечують утворення пасиваційної кисневої плівки на поверхні металу [144]. Тому інгібітори працюють краще в аерованому середовищі. Пасиваційна плівка більш стабільна в присутності катіонів d-металів [145]. В даному випадку відмічено зростання захисного ефекту в присутності іонів цинку.

Таблиця 3.8 – Вплив інгібіторів на швидкість корозії сталі 20 у водопровідній воді в статичних (I) і динамічних (II) умовах

Реагент	Концентрація реагенту, мг/дм <sup>3</sup>	Zn <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Середнє значення поляризаційного опору, R <sub>p</sub> ср, кОм		Коефіцієнт зниження швидкості корозії, j		Ступінь захисту від корозії, Z, %	
			I	II	I	II	I	II
ОЕДФК	0	0	0,830	0,160	—	—	—	—
	1		1,140	1,420	1,37	8,88	27,00	88,74
	5		1,270	1,570	1,53	9,81	34,61	89,81
	1	2	1,020	1,630	1,23	10,19	18,73	90,21
	5		1,035	1,720	1,25	10,75	20,01	90,73
ДМСФН	0	0	0,830	0,160	—	—	—	—
	1		1,330	1,430	1,60	8,93	37,53	88,8
	5		0,715	1,215	—	7,59	—	86,82
	1	2	1,057	1,550	1,27	9,68	21,32	89,72
	5		1,020	1,630	1,23	10,19	18,73	90,21
МДСН	0	0	0,315	0,124	—	—	—	—
	1		0,399	0,619	1,27	4,99	21,07	79,96
	5		0,443	1,09	1,41	8,79	28,88	88,62
	1	1	0,422	0,675	1,34	1,41	25,37	81,63
	5		0,534	0,858	1,70	6,92	41,00	85,55
	1	2	0,491	0,773	1,56	6,23	35,86	83,96
	5		0,534	1,502	1,70	12,11	41,00	91,74



Вплив іонів цинку на ефективність захисту металу від корозії сульфонатними інгібіторами підтверджують результати, отримані при використанні МДСН.

Були проведені дослідження при застосуванні МДСН та  $Zn^{2+}$  у водопровідній воді методом поляризаційного опору. Дослідження проводили в статичних і динамічних умовах. Результати зображені на рисунках 3.17–3.18. В якості електродів використовували сталь 20.

В статичних умовах (без перемішування) поляризаційний опір незначний. Без додавання інгібітора середнє значення поляризаційного опору становило 0,315 кОм. Помітний результат не помічався і при додаванні метилдисульфонату натрію і цинку. При концентрації метилдисульфонату натрію 5 мг/дм<sup>3</sup> і при вмісті цинку 2 мг/дм<sup>3</sup> середнє значення поляризаційного опору становило тільки 0,534 кОм.

В динамічних умовах (при перемішуванні) поляризаційний опір значно зростає. Без додавання інгібітора середнє значення поляризаційного опору становить 0,124 кОм. При додаванні метилдисульфонату натрію і цинку поляризаційний опір підвищувався. При концентрації метилдисульфонату натрію 5 мг/дм<sup>3</sup> і при вмісті цинку 2 мг/дм<sup>3</sup> середнє значення поляризаційного опору складало 1,502 кОм.

Ступінь захисту від корозії і коефіцієнт зниження швидкості корозії для метилдисульфонату натрію в присутності  $Zn^{2+}$  в динамічних умовах (при перемішуванні) наведені в таблиці 3.9.

Як видно з табл. 3.9, при концентрації метилдисульфонату натрію 5 мг/дм<sup>3</sup> і при вмісті іонів цинку 2 мг/дм<sup>3</sup> ступінь захисту в статичних умовах становив 41 %, а в динамічних умовах цей показник суттєво зростає і становив 97,5 % .

При оцінці інгібіторів корозії у прісних водах завжди захисний ефект інгібіторів пасиваційного типу зростає в динамічних умовах – при перемішуванні води або при русі її у трубопроводах. При цьому рівень аерування води повинен бути достатньо високим.

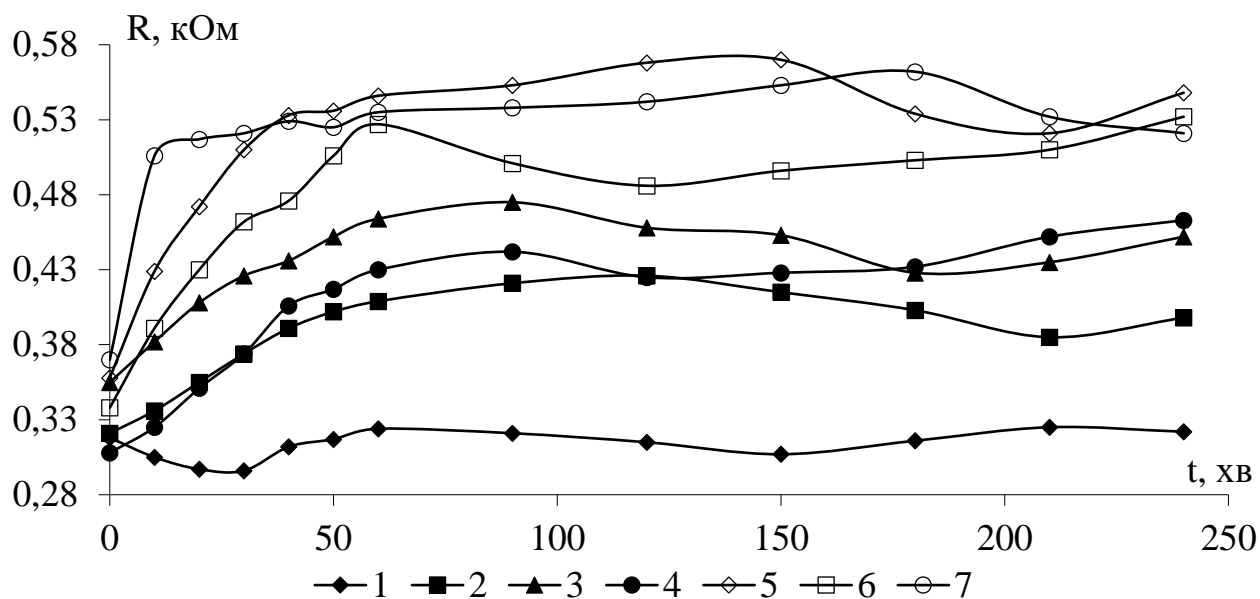


Рисунок 3.17 – Зміна поляризаційного опору з часом в залежності від дози МДСН, мг/дм<sup>3</sup>: 0 (1); 1 (2; 4; 6); 5 (3; 5; 7) у водопровідній воді в присутності іонів  $Zn^{2+}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 0 (1; 2; 3); 1 (4; 5); 2 (6; 7) в статичних умовах

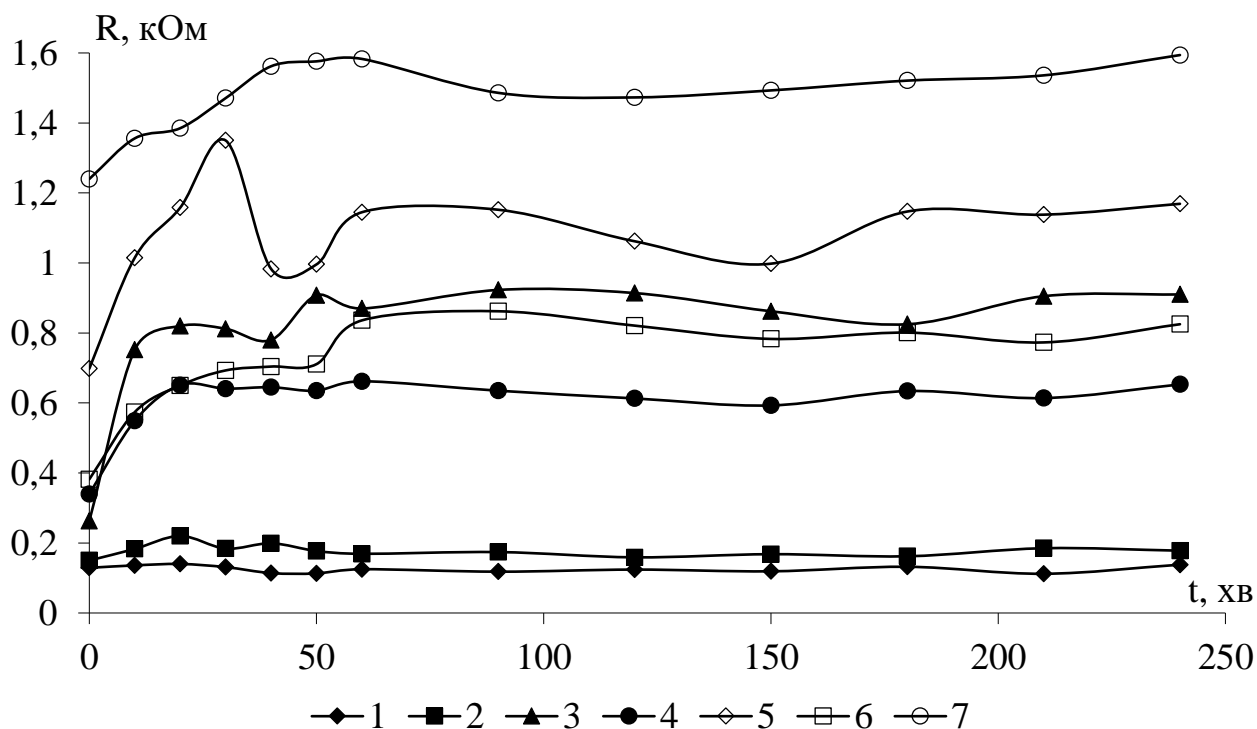


Рисунок 3.18 – Зміна поляризаційного опору з часом в залежності від дози МДСН, мг/дм<sup>3</sup>: 0 (1); 1 (2; 4; 6); 5 (3; 5; 7) у водопровідній воді в присутності іонів  $Zn^{2+}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 0 (1; 2; 3); 1 (4; 5); 2 (6; 7) в динамічних умовах

Таблиця 3.9 – Вплив МДСН в присутності іонів цинку на швидкість корозії у водопровідній воді в статичних (I) і динамічних (II) умовах

Доза $Zn^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Доза МДСН, мг/дм <sup>3</sup>	Середнє значення поляризаційного опору, $R_{p\text{ ср}}$ , кОм		Коефіцієнт зниження швидкості корозії, j		Ступінь захисту від корозії, Z, %	
		I	II	I	II	I	II
0	0	0,315	0,124	—	—	—	—
	1	0,399	0,619	1,267	4,992	21,05	95,25
	5	0,443	1,09	1,406	8,79	28,89	96,54
1	1	0,422	0,175	1,34	1,411	25,36	96,06
	5	0,534	0,858	1,695	6,919	41,01	97,56
2	1	0,491	0,773	1,559	6,234	35,85	97,21
	5	0,534	1,502	1,695	12,11	41,01	97,56

За відсутності кисню або за умов покриття поверхні металу накипом або іржею ефективність інгібіторів корозії пасиваційного типу різко знижується. Кращим варіантом застосування таких інгібіторів є обробка води, що подається на підживлення системи охолодження. Насамперед у теплообмінниках така вода рідко нагрівається до температури вище 40 °С. Крім того, при охолодженні на градирнях вода насичується повітрям, а значить і киснем. При русі у трубопроводах із швидкістю приблизно 1 м/с значна кількість інгібітора і кисню потрапляють на поверхню труб і створюють захисну пасиваційну плівку. Якщо врахувати, що вода у таких системах практично попередньо не пом'якшується, то рівень жорсткості води сягає 4–8 мг-екв/дм<sup>3</sup>. А у присутності інгібіторів пасиваційного типу та іонів жорсткості захист металів від корозії у водному середовищі посилюється.

### **3.5 Розробка реагентів для видалення осадів з трубопроводів та обладнання водоциркуляційних систем та систем водовідведення**

На діючих підприємствах в процесах модернізації систем водокористування, зокрема, систем охолодження, досить часто переходять на використання інгібіторів корозії металів та накипоутворення. Проте, після тривалого періоду експлуатації даних систем повної заміни трубопроводів та апаратури не проводиться. В результаті тривалого використання теплообмінного обладнання на промислових об'єктах металеві поверхні трубопроводів, котлів тощо вкриваються шаром продуктів корозії та карбонатно-сульфатним накипним осадом. Внутрішні поверхні теплообмінного обладнання та трубопроводи, які вкриті продуктами накипоутворення та корозії [200], значно знижують ефективність теплопереносу та практично повністю нівелюють ефективність інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення.

Для забезпечення належної ефективності реагентів необхідно або збільшувати їх концентрації в десятки-сотні разів, або проводити попереднє очищення внутрішніх поверхонь трубопроводів та теплообмінників від відкладень. Перший варіант є недоцільний як з екологічної, так і з економічної точки зору. В разі вдалого підбору композиції для очищення поверхонь трубопроводів від відкладень результат подальшого використання інгібіторів є економічно доцільним та тривалим.

Самим простим та доступним способом відновлення поверхонь трубопроводів, теплообмінників, котлів є промивання їх кислотними розчинами.

Проте використання чистих кислот для промивки труб має ряд недоліків. В дослідних роботах підкреслюють небезпечність використання неорганічних кислот як травильних розчинів. Зокрема, застосування сірчаної кислоти призводить до утворення нерозчинного сульфату кальцію, а соляної кислоти через присутність хлоридів – до підвищення агресивності середовища.

Альтернативним варіантом є застосування органічних кислот. Відомо, що сульфамінова кислота (10 % розчин) є ефективним реагентом для очищення

труб від продуктів корозії та накипу. Проте, цей розчин є корозійно агресивним по відношенню до сталі 20. Середній поляризаційний опір ( $R_{p_{cp}}$ ) становить 70 Ом [201].

На сучасному етапі фосфонові кислоти є найбільш ефективними стабілізаторами накипоутворення. А їх цинкові солі є найбільш ефективними інгібіторами корозії металу. Проте, невирішеним питання залишається використання даних кислот в якості травильних розчинів.

Не дивлячись на тривалий час використання водооборотних систем в промисловості, питання відновлення металевого обладнання залишається не до кінця вирішеним. Зокрема, існує дефіцит ефективних і одночасно корозійно неагресивних травильних розчинів для очищення металевих поверхонь від осадів.

Важливою проблемою є також запобігання утворенню відкладень в трубопроводах для відведення пластових вод, обладнання, де відбувається розділення нафти, газу та пластових вод в технологіях нафто- та газодобування. Головним джерелом утворення осадів на поверхнях трубопроводів та обладнання є відкладення карбонату та сульфату кальцію. Вміст продуктів корозії металів в осадах відносно невеликий. Значну частину відкладень складають зависі – дрібнодисперсний пісок і глинисті мінерали. Вони погано розчинні у кислотах, та і й у лугах їх не просто розчинити. Але головними в'язучими речовинами, що сприяють міцності відкладень є карбонат кальцію і, головним чином, гіпс (сульфат кальцію).

Розчинення карбонату кальцію в кислих середовищах проходить досить ефективно. Складнішою є проблема розчинення гіпсу. Тому в подальших дослідженнях були вивчені процеси розчинення карбонату та сульфату кальцію у різних середовищах (табл. 3.10, 3.11).

Фосфорна кислота є досить поширеним реагентом, який використовується при видаленні відкладень з поверхонь металів. Вона здатна утворювати із залізом та алюмінієм водонерозчинні фосфати, і тому часто корозія цих металів у кислому середовищі гальмується за рахунок утворення водонерозчинних про-

дуктів корозії. Хоча в концентрованих розчинах даний ефект нівелюється за рахунок розділення катодної та анодної зони в гальванопарах, що утворюються в процесі корозії. Крім, того в кислому середовищі алюміній та залізо легко розчиняються.

Таблиця 3.10 – Розчинність карбонату та сульфату кальцію в ортофосфорній кислоті різної концентрації

Концентрація $\text{H}_3\text{PO}_4$ , %	Розчинність, г/дм <sup>3</sup>	
	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaSO}_4$
1,0	10,3–10,9	5,9–6,4
2,0	20,4–20,8	6,5–6,9
3,0	31,4–32	7,2–7,7
5,0	43,1–43,6	10,4–10,9
10,0	49,8–50,3	11,4–11,9

На прикладі фосфорної кислоти порівняно розчинність карбонату та сульфату кальцію (табл. 3.10). Як і очікувалось, що карбонат кальцію розчиняється краще сульфату кальцію.

Так, в діапазоні концентрацій ортофосфорної кислоти 10–100 г/дм<sup>3</sup>, розчинність карбонату кальцію була в 4,5 рази більша, ніж розчинність сульфату кальцію.

Слід відмітити, що ортофосфорна кислота має значно меншу здатність до розчинення сульфату кальцію в порівнянні з іншими неорганічними та органічними кислотами і становить 11,4–11,9 г/дм<sup>3</sup> для 10 % розчину (табл. 3.11).

Найбільшу розчинність по сульфату кальцію має соляна кислота. Так, для соляної кислоти з концентрацією 30 г/дм<sup>3</sup> даний показник складав 24,5–24,9 г/дм<sup>3</sup>. В більш концентрованому розчині (10 %) розчинність зростала до 36,2–36,7 г/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 3.11 – Розчинність сульфату кальцію в різних середовищах

Реагент	Концентрація, %	Розчинність CaSO <sub>4</sub> , г/дм <sup>3</sup>
Водопровідна вода	—	1,76
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,0	7,2–7,7
	5,0	10,4–10,9
	10,0	11,4–11,9
HCl	3,0	24,5–24,9
	5,0	30,3–30,8
	10,0	36,2–36,7
Оксиетилендифосфонова кислота (ОЕДФК)	3,0	12,1–12,6
	5,0	13,4–13,9
	10,0	18,0–18,5
Нітрилтриметилфосфонова кислота (НТМФК)	3,0	9,3–9,8
	5,0	11,7–12,2
	10,0	17,7–18,2
Сульфамінова кислота	3,0	7,5–8,0
	5,0	10,2–10,7
	10,0	17,6–18,1
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5,0	7,0–7,5
NH <sub>4</sub> OH	0,5	
НТМФК	0,5	
P-29	5,0	12,5–13,7

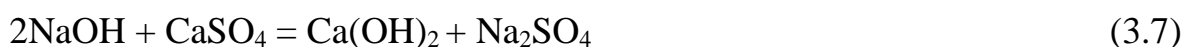
Розчинність сульфату кальцію в фосфонових кислотах була в 2,0–2,5 рази менша, ніж в соляній кислоті. Для їх розчинів в концентраціях 10 % даний показник становив приблизно 18 г/дм<sup>3</sup>. Проте їх використання для відмивання обладнання є доцільним, так як дані сполуки є ефективними стабілізаторами накипоутворення та інгібіторами корозії металу.

Створення композицій на основі розглянутих кислот, наприклад, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+NH<sub>4</sub>OH+НТМФК, не завжди призводить до підвищення ефекту розчинення, як це спостерігається у випадку композиції P-29. Склад композиції P-29 (ТУ У 20.1-05761293-001:2016 приведено у табл. 3.12.

Таблиця 3.12 – Органолептичні та фізико-хімічні показники реагенту Р-29

Назва показника	Норма для реагенту Р-29	Метод контролювання згідно з
1. Зовнішній вигляд, колір, запах	Безбарвна прозора рідина, без запаху	6.1
2. Густина за температури (20±1) °С, г/см <sup>3</sup>	1020–1030	ДСТУ 7261
3. Водневий показник, од. рН	3,0–6,5	6.2.1
4. Температура кипіння, °С, не менше	95	ДСТУ ГОСТ 18995.6
5. Масова частка неорганічних солей, %, не менше	5,0	6.2.10
6. Масова частка ортофосфорної кислоти, %, не менше	5,0	6.2.2
7. Масова частка амонію, %, не менше	0,1	6.2.6
8. Масова частка уротропіну, %, не менше	1,0	6.2.8
9. Руйнування хімічно-осадженого гіпсу, %, не менше	90	6.2.9

Для підвищення ефективності розчинення гіпсу в кислотах проводили двохстадійну його обробку. На першій стадії його обробляли 5 %-им розчином луку (табл. 3.13) або 10 %-им розчином соди (табл. 3.14). При цьому можливе часткове переведення гіпсу у вапно або карбонат кальцію за реакціями 3.7 та 3.8.





Останні сполуки легко розчиняються при взаємодії з кислотами. Для соляної кислоти за реакціями 3.9 та 3.10.



З іншими кислотами вапно і гіпс взаємодіють аналогічно.

У випадку соляної кислоти розчинення гіпсу було гіршим при його обробці основними реагентами, як без їх застосування в усьому діапазоні використаних концентрацій (табл. 3.11, 3.13 та 3.14). Подібна тенденція спостерігалася і для ортофосфорної кислоти. Малою була розчинність гіпсу в сірчаній кислоті. Це пояснюється тим, що при збільшенні концентрації сульфатів розчинність гіпсу повинна знижуватись. Незначне його розчинення пояснюється зміною рН, утворенням ліофобних колоїдних частинок, які переходять в розчинник, утворюючи колоїдний розчин.

Таблиця 3.13 – Вплив обробки 5 %-им розчином NaOH гіпсу на його розчинність в кислотах (100 см<sup>3</sup>)

Кислота	Концентрація кислоти, %	m <sub>поч</sub> , Г	m <sub>зал</sub> , Г	Δm, г	Розчинність, г/дм <sup>3</sup>
HCl	2	12,44	11,12	1,32	13,2
	5	11,12	8,44	2,68	26,8
	10	8,44	5,64	2,8	29,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	6,16	5,90	0,26	2,6
	5	7,65	7,38	0,27	2,7
	10	6,44	6,17	0,27	2,7
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	3,95	3,22	0,73	7,9
	5	4,37	3,56	0,81	9,0
	10	5,73	4,62	1,11	11,1

Таблиця 3.14 – Вплив обробки 10 %-им розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  гіпсу на його розчинність в кислотах (100  $\text{cm}^3$ )

Кислота	Концентрація кислоти, %	$m_{\text{поч}}$ , г	$m_{\text{зал}}$ , г	$\Delta m$ , г	Розчинність, г/дм <sup>3</sup>
HCl	2	7,21	5,6	1,61	16,1
	5	7,54	4,96	2,58	25,8
	10	6,15	3,33	2,82	28,2
$\text{H}_2\text{SO}_4$	2	6,87	6,64	0,23	2,3
	5	8,73	8,49	0,24	2,4
	10	6,45	6,16	0,29	2,9
$\text{H}_3\text{PO}_4$	2	5,37	4,74	0,63	6,3
	5	4,88	4,04	0,84	8,4
	10	4,10	3,01	1,09	10,9

В процесах кислотного розчинення осадів на поверхні труб та обладнання важливе значення мають кінетичні фактори. Тому нами було досліджено швидкість розчинення вибраної маси гіпсу у різних об'ємах травильних розчинів (5 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0,5 %  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Результати представлені на рисунку 3.19.

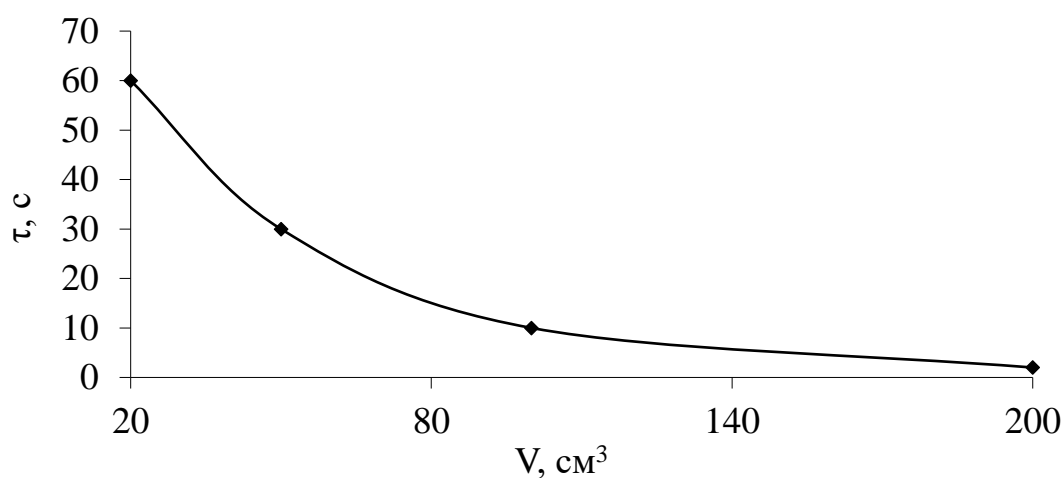


Рисунок 3.19 – Залежність часу розчинення сульфату кальцію (100 мг) від об'єму травильного розчину (5 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0,5 %  $\text{NH}_4\text{OH}$ )

Як видно із рисунку 3.19, швидкість розчинення залежить від співвідношення реагент/гіпс. Із збільшенням цього співвідношення в 10 разів, швидкість розчинення зростала в 30 разів.

Головним фактором, який обмежує застосування кислих розчинів, є корозія металів, з яких виготовлено трубопроводи або елементи теплообмінного, масообмінного та іншого обладнання. Тому для визначення альтернативних композицій для вилучення осадів з поверхні труб та іншого обладнання були проведені дослідження по визначенню швидкості корозії металів в різних розчинах кислот та їх композиціях з інгібіторами кислотної корозії.

Досить поширеним сплавом, який застосовується в машинобудівній галузі протягом тривалого періоду, є сталь 20. Зокрема, її механічні властивості визначають широке застосування цієї марки в котлобудуванні, виготовленні труб і нагрівальних елементів різного призначення. Тому всі дослідження в роботі проводили саме зі сталлю 20.

З приведених результатів (рис. 3.20–3.22) видно, що в статичних умовах поляризаційний опір водопровідної води м. Києва незначний і складає 305–316 Ом. Розчини соляної, сірчаної, фосфорної кислот, у концентраціях 10 %, викликають суттєву корозію сталі 20. Поляризаційний опір даних розчинів складає відповідно 5,3; 8,4 та 15,1 Ом. Адсорбуючись на поверхні металу, дані аніони утворюють сполуки, які мають гарну розчинність. Це призводить до збільшення швидкості корозії сталі. Найбільш агресивними є хлорид-аніони, які здатні легко проникати через захисні поверхневі плівки металу.

Наявність у розчині уротропіну у концентрації 5 г/дм<sup>3</sup> викликає зростання поляризаційного опору, тобто збільшення захисного ефекту. Максимальний захисний ефект через дві години спостерігався:

- для суміші соляної кислоти та уротропіну у співвідношенні 100:5, поляризаційний опір зростав до 164,5 Ом;
- для сірчаної кислоти з уротропіном (100:5) даний показник підвищувався до 75,3 Ом;
- для суміші фосфорної кислоти та уротропіну (50:5) він досягав 94,5 Ом.

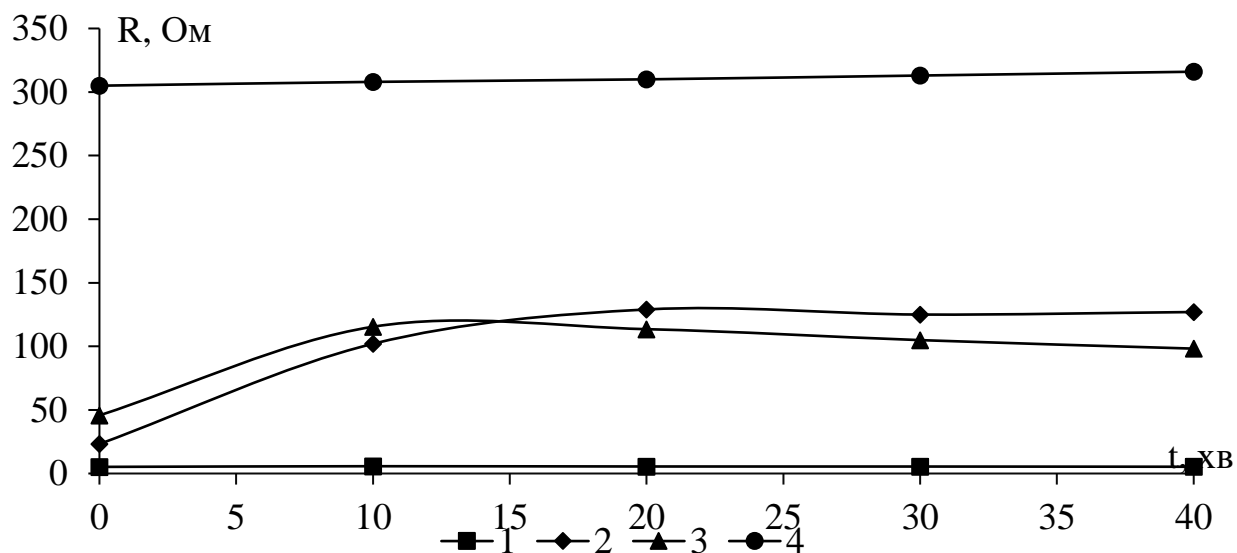


Рисунок 3.20 – Залежність поляризаційного опору від складу вихідного розчину в статичних умовах: 1 – HCl (100 г/дм³); 2 – HCl:уротропін (100:5); 3 – HCl:уротропін:тіокарбамід (100:5:1); 4 – водопровідна вода (м. Київ)

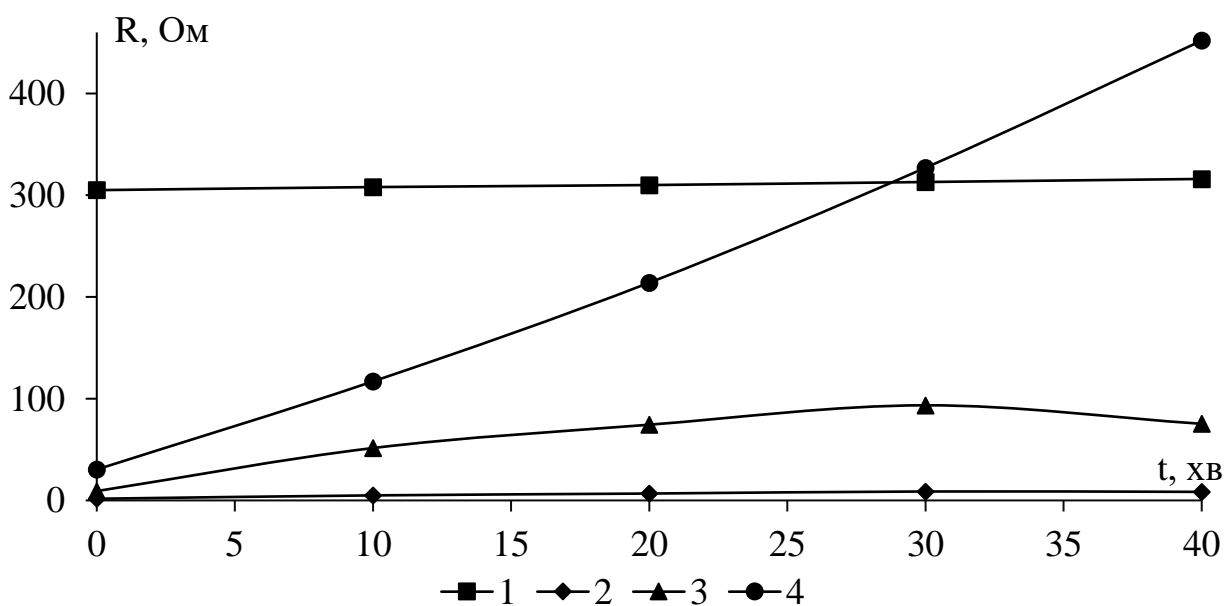


Рисунок 3.21 – Залежність поляризаційного опору від складу вихідного розчину в статичних умовах: 1 – водопровідна вода (м. Київ); 2 – H₂SO₄ (100 г/дм³); 3 – H₂SO₄:уротропін (100:5); 4 – H₂SO₄:уротропін: тіокарбамід (100:5:1)

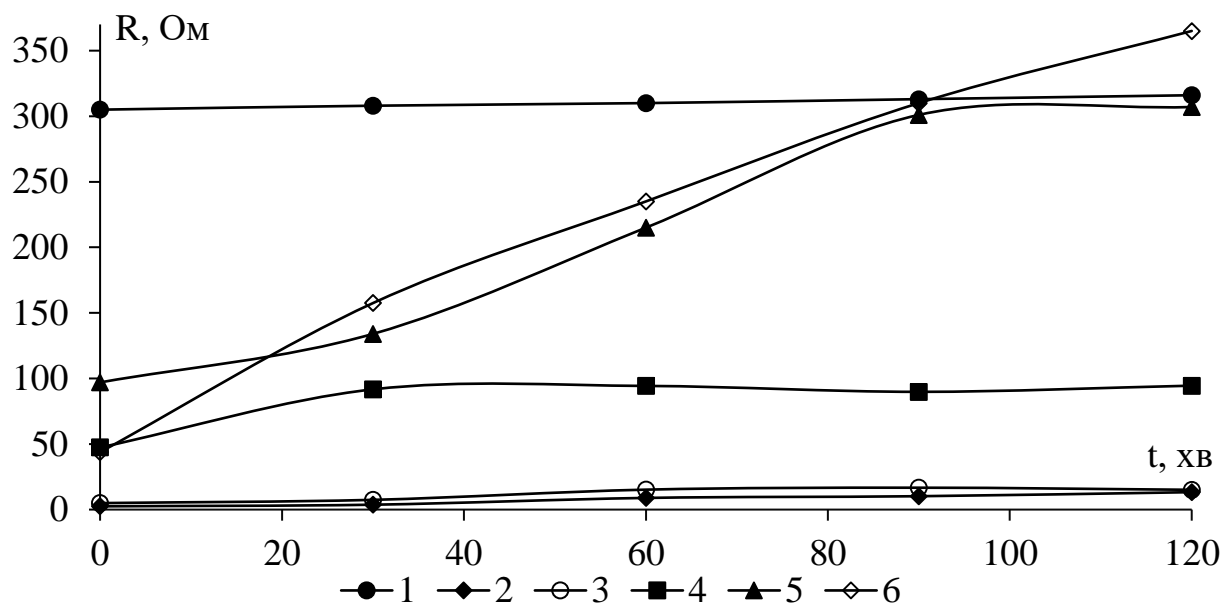


Рисунок 3.22 – Залежність поляризаційного опору від складу вихідного розчину в статичних умовах: 1 – водопровідна вода (м. Київ); 2 –  $H_3PO_4$  (50 г/дм<sup>3</sup>); 3 –  $H_3PO_4$  (100 г/дм<sup>3</sup>); 4 –  $H_3PO_4$ :уротропін (50:5); 5 –  $H_3PO_4$ :уротропін:тіокарбамід (50:5:1); 6 –  $H_3PO_4$ :уротропін:тіокарбамід (100:5:1)

Проте, швидкість корозії в даних середовищах більша в порівнянні з водопровідною водою.

Результат додавання тіокарбаміду не є однозначним. Так, застосування його в суміші з соляною кислотою та уротропіном (100:5:1) спостерігався негативний ефект – поляризаційний опір знижується до 49,8 Ом. В присутності фосфорної кислоти за тих же умов даний показник досягає значень водопровідної води і становить 365 Ом. Вражаючий ефект спостерігається в разі застосування в суміші сірчаної кислоти: поляризаційний опір зростає до 1136 Ом.

Достовірність отриманих результатів підтверджується дослідями, проведеними масометричним методом (табл. 3.15).

З приведених у таблиці 3.15 результатів видно, що всі композиції мають більшу корозійну агресивність, ніж водопровідна вода, глибинний показник корозії якої складає 0,015618 мм/рік.

Таблиця 3.15 – Корозія сталі в розчинах кислот та кислотних композиціях

№	Розчин	Концентрація, г/дм <sup>3</sup>	Показник корозії	
			масометричний, г/(м <sup>2</sup> ·год)	глибинний, мм/рік, (масометричний метод/метод поляри- заційного опору)
1	Водопро- відна вода	—	0,014012	0,015618
2	HCl	50	2,903103	3,229766
3	HCl	100	5,192697	5,776991/10,63869
4	HCl уротропін	50 5	0,203566	0,226472
5	HCl уротропін	50 10	0,247372	0,275206
6	HCl уротропін	100 5	0,324675	0,361209/0,392655
7	HCl уротропін	100 10	0,373634	0,415676
8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50	2,591353	2,882938/2,734004
9	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	3,865855	4,300849/2,898746
10	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> аміак	100 5	0,302843	0,336919
11	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> аміак тіокарбамід	100 5 1	0,131168	0,145927
12	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> аміак тіокарбамід	50 5 1	0,183512	0,204161
13	P-29	(pH=1,66)	0,106881	0,118907

Найменшою корозійною агресивністю серед розглянутих варіантів характеризується композиція Р-29. Масометричний показник корозії даної композиції становив  $0,106881 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ , глибинний показник корозії відповідно –  $0,118907 \text{ мм/рік}$ . Суміш Р-29, яка була створена на основі ортофосфорної кислоти, застосовується в якості реагента для зняття продуктів накипоутворення – карбонатів та сульфатів кальцію. Його показник руйнування хімічно осажденного гіпсу складає не менше 90 %. Тому можна вважати, що композиція Р-29 є ефективним корозійно неагресивним реагентом для очищення обладнання систем водопостачання від солевідкладення та корозії.

На основі отриманих результатів можна зробити ряд заключень та рекомендацій.

Розроблені композиції для очищення трубопроводів, поверхонь теплообмінного обладнання на основі доступних недорогих реагентів, які переважають аналоги за ефективністю, характеризуються низькою корозійною активністю та забезпечують видалення з поверхні металу навіть малорозчинних хімічно стійких речовин, включаючи відкладення гіпсу. В нейтральних середовищах основні компоненти реагенту Р-29 є інгібіторами солевідкладень та корозії. Створена композиція Р-33 переважає аналоги тим, що забезпечує стабілізацію щодо осадковідкладень у висококонцентрованих розчинах гіпсу в присутності карбонатів кальцію та магнію за високих температур.

Комплексне використання реагентів для очищення трубопроводів та застосування стабілізаторів накипоутворення дозволить підвищити ефективність та надійність експлуатації обладнання в системах теплопостачання, у водоциркуляційних системах охолодження при захисті трубопроводів в газо- та нафтодобувній галузі.

В разі ефективного очищення металевих поверхонь теплообмінного обладнання з подальшим застосуванням інгібіторів корозії та осадковідкладень у водоциркуляційних системах можливо в 5–10 разів збільшити термін експлуатації теплообмінних агрегатів. Крім того, в системах охолодження можливо перейти

на безстічний режим та відмовитись від скиду оборотних вод на продувку систем.

В разі кислотного очищення поверхонь від відкладень існує загроза їх недостатньо ефективної промивки від залишків кислих реагентів, що може вплинути на процеси корозії обладнання, коли реакція середовища у працюючих системах буде кислою. За нормальних умов експлуатації систем ця загроза нереальна. При застосуванні стабілізаторів осадковідкладень рівень жорсткості води у водоциркуляційних системах може зрости у кілька разів. Це сприяє зниженню корозійної активності води, але в разі неналежного контролю дозування інгібітора осадковідкладень можливе інтенсивне відкладення осаду на теплообмінних поверхнях. Можлива також загроза перевищення допустимих концентрацій реагентів при скиді води під час продувки системи.

### **3.6 Інгібітори корозії сталі у водо-нафтових середовищах**

Небезпека корозійних процесів супроводжує практично всі галузі промисловості, зокрема водоциркуляційні системи охолодження підприємств. Через особливий органо-мінеральний склад середовищ корозія обладнання, яке застосовується при видобуванні нафти та природного газу, характеризується певними відмінностями.

Основним ефективним способом боротьби з корозією є застосування інгібіторів корозії металів.

Одна з проблем, яка існує при розробці нафтових родовищ зі свердловини, є вертикальне положення труб на нафтових родовищах. Навіть при застосуванні новітніх реагентів ефект інгібування може бути незначний. Це пояснюється ускладненням процесу розповсюдження інгібіторів корозії та стабілізаторів осадів по всій довжині труби. Для покращення надходження інгібітора на глибину розроблено капсули з геля альгінату кальцію, які, крім інгібітора, містять важку добавку  $\text{BaSO}_4$ .



Крім того, процес інгібування труб при видобуванні нафти ускладнюється високими глибинними температурами ( $>150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) та тисками ( $>1000\text{ атм.}$ ), високим вмістом розчинених речовин. З розвитком шельфового нафтового та газового виробництва в ультра-глибокій воді все більше і більше свердловин піддаються впливу надзвичайно високої температури і тиску в умовах анодного стану. Для запобігання блокування труб продуктами корозії та накипу, а саме сидеритом ( $\text{FeCO}_3$ ) та окисом заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), в таких жорстких умовах запропоновано використовувати сульфіровану полікарбонову кислоту, полівінілсульфонат, карбоксиметилінулін та цитрат натрію.

Інгібітори нафтових родовищ використовуються протягом багатьох десятиліть для боротьби з карбонатним та сульфатним накипом, а також з корозією труб. Проте, лише деякі з них демонструють гарне біологічне розкладання. В якості потенційних інгібіторів нафтових родовищ запропоновано використовувати новий клас полікарбонатних полімерів з карбоксилатними та фосфонатними групами. Дані композиції забезпечують інгібування накипу у вигляді кальциту і бариту як у нових, так і у вкритих накипом трубках при  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Зниження корозійної агресивності вод, які містять нафтопродукти, також пов'язано з певними труднощами, основною з яких є різноманітність хімічного (фракційного) складу. Так, наприклад, петролейному ефіру не може бути присвоєно кваліфікацію реактиву, так як в ньому немає основного компонента для нормування.

Виходячи з аналізу літературних даних, можна зробити висновок, що захист свердловин від корозії та накипу при видобуванні нафти є реально складним та багатограним процесом.

Новітні композиції при нафтовидобуванні та нафтопереробці повинні бути комплексними, тобто одночасно знижувати корозійну агресивність середовищ та зменшувати осадоутворення, бути здатними працювати при високих температурах та бути екологічно сприятливими.

На першому етапі серії досліджень визначали вплив хімічного складу водних розчинів на швидкість корозії сталі 20 (табл. 3.16).

Таблиця 3.16 – Залежність швидкості корозії сталі 20 від хімічного складу водних розчинів при температурі 80 °С

Модельний розчин	Тип розчину	Швидкість корозії, W, г/(м <sup>2</sup> ·год)
77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH	P-1	4,0352505
77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH 23 см <sup>3</sup> нафти	P-3	2,820036
77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH 23 см <sup>3</sup> нафти (30 °С)	P-3*	0,320234
77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – водопровідна вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH 23 см <sup>3</sup> нафти	P-4	4,71243
77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – водопровідна вода; – 100 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH 23 см <sup>3</sup> нафти	P-5	5,510204

\* – температура розчину 30 °С

Як видно з приведених результатів (табл. 3.16), солоні розчини (дистильована вода; 30 г/дм<sup>3</sup> NaCl; 3 г/дм<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH) характеризуються високою корозійною агресивністю. Швидкість корозії такого розчину становила 4,0352505 г/(м<sup>2</sup>·год). Присутність сульфату натрію зменшувала агресивність

води в 1,5 рази ( $W=2,643785 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ) за рахунок зв'язування розчиненого у воді кисню сульфідом натрію.

Нафта сама по собі має інгібуючий ефект. Так, при додаванні в солоний розчин нафти (розчин:нафта – 3,35:1) спостерігалось зменшення майже в 2 рази швидкості корозії сталі при температурі  $80^\circ\text{C}$ . Даний показник знижувався до  $2,820036 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ . А при температурі  $30^\circ\text{C}$  швидкість корозії становила всього  $0,320234 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ .

Мінералізація води суттєво впливає на її корозійну агресивність. Як видно з таблиці 3.16, при збільшенні мінералізації води (заміна дистильованої води на водопровідну воду при всіх інших однакових концентраціях солей) швидкість корозії металу зростала до  $4,71243 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ . Це в 1,67 рази більше, ніж в разі застосування розчину, приготовленого на дистильованій воді. А зі збільшенням ще і сольової складової розчину ( $100 \text{ г}/\text{дм}^3 \text{ NaCl}$ ) швидкість корозії сталі зростала до  $5,510204 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ .

На другому етапі роботи визначали вплив алкілімідазолінів на корозійну агресивність нафтовмісних водних розчинів (P-1, P-2, P-3, P-3\*, P-4, P-5) (рис. 3.23). Діапазон робочих концентрацій становив  $(0\text{--}50 \text{ мг}/\text{дм}^3)$ .

Інтенсивність зменшення швидкості корозії металу, як видно з рис. 3.23, суттєво залежить від агресивності вихідного середовища. Чим агресивніше середовище, тим більший прояв ефективності алкілімідазолінів. Для самого агресивного розчину (P-5) швидкість корозії зменшувався з  $5,510204 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  при концентрації  $0 \text{ мг}/\text{дм}^3$  до  $0,68323 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  при концентрації  $25 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . Наявність нафти у розчині природньо зменшує вихідну агресивність води. Вихідна швидкість корозії нафтовмісного розчину становила  $2,820036 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ . Використання алкілімідазолінів у концентрації  $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$  для такого розчину призводило до зменшення швидкості корозії до  $0,51948 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ . І це спостерігалось при температурі  $80^\circ\text{C}$ . Для  $30^\circ\text{C}$ , по-перше, вихідна швидкість корозії незначна ( $0,320234 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ), по-друге, при використанні алкілімідазолінів вона практично не змінювалися і становила  $0,196878 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  при дозі інгібітора  $25 \text{ мг}/\text{дм}^3$ .

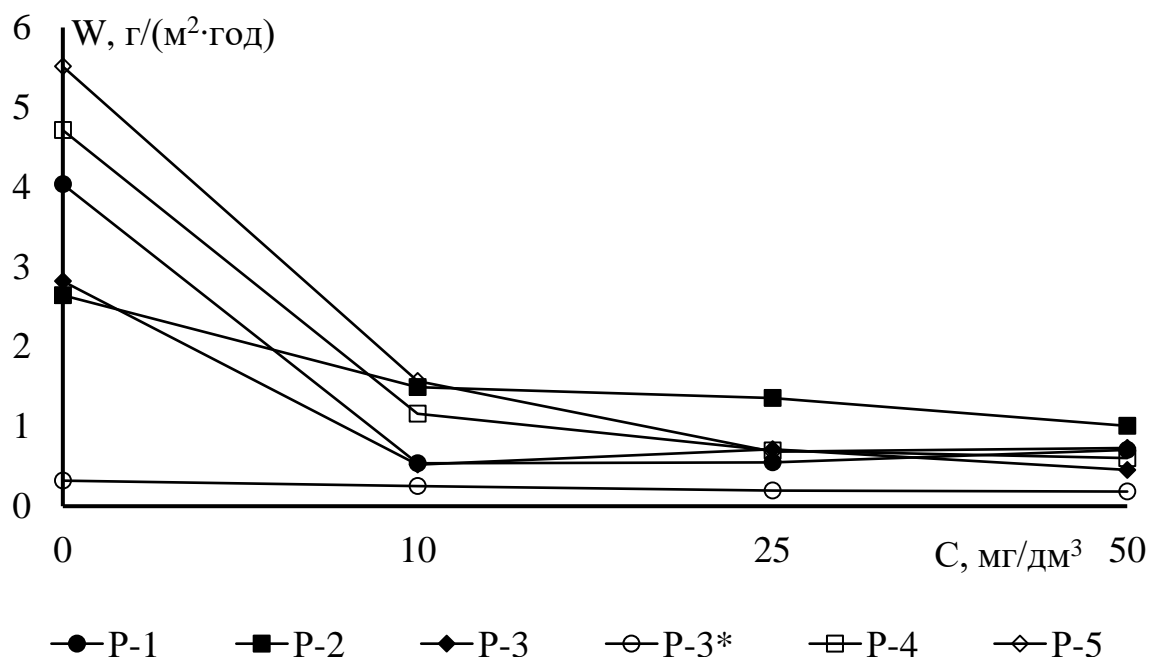


Рисунок 3.23 – Зменшення швидкості корозії сталі 20 в залежності від складу вихідного розчину P-1–P-5 (табл. 3.16) та концентрації алкілімідазолінів при температурі 80 °С

Для підвищення ефективності алкілімідазолінів були розроблені композиції на їх основі. В роботі визначались ефективності композицій алкілімідазолінів+бензотриазол у різних співвідношеннях компонентів. Результати по визначенню коефіцієнту гальмування ( $K_r$ ) та ступеню захисту від корозії ( $Z$ ) представлено в табл. 3.17.

З приведених результатів видно, що мінералізовані розчини, які містять хлорид натрію, є дуже агресивними щодо корозії металу. Застосування алкілімідазолінів в якості інгібіторів корозії сталі сприяє захисту металу. Максимальний захисний ефект спостерігався при концентрації інгібітора 10  $\text{мг}/\text{дм}^3$ . При цьому ступінь захисту від корозії складав 86,67 %. Подальше збільшення концентрації алкілімідазолінів незначно зменшувало позитивний ефект і при концентрації 50  $\text{мг}/\text{дм}^3$  ступінь захисту від корозії знижувався до 82,52 %. Бензотриазол – менш ефективний інгібітор у порівнянні з алкілімідазолінами. Так, при його концентрації 25  $\text{мг}/\text{дм}^3$  ступінь захисту від корозії становив всього 40,4 %.

Композиції на основі алкілімідазолінів та бензотриазолу не підвищували ступінь захисту від корозії та носили приблизно усереднене значення цього показника, як було показано по окремим компонентам.

Таблиця 3.17 – Залежності коефіцієнту гальмування ( $K_r$ ) та ступеню захисту від корозії ( $Z$ ) сталі 20 від хімічного складу водних розчинів та композицій при температурі 80 °С

Тип розчину	Реагент	Швидкість корозії, $W$ , г/(м <sup>2</sup> ·год)	Коефіцієнт гальмування, $K_r$	Ступінь захисту, $Z$ , %
1	2	3	4	5
Р-1	—	4,035251	—	—
	10 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	0,538033	7,50	86,67
	25 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	0,547310	7,37	86,43
	50 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	0,705009	5,72	82,52
	25 мг/дм <sup>3</sup> бензотриазол	2,404614	1,68	40,41
Р-1	10 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів 10 мг/дм <sup>3</sup> бензотриазол	1,892393	2,13	53,10
	25 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів 25 мг/дм <sup>3</sup> бензотриазол	1,512059	2,67	62,53
	50 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів 50 мг/дм <sup>3</sup> Бензотриазол	1,512059	2,65	62,32

Продовження таблиці 3.17

1	2	3	4	5
Р-2	—	2,643785	—	—
	10 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	1,493506	1,77	43,519
	25 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	1,354360	1,95	48,77
	50 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	1,066790	2,48	59,65
Р-3	—	2,820036	—	—
	10 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	0,51948	5,43	87,58
	25 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	0,71429	3,95	74,67
	50 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	0,45455	6,20	83,88
	25 мг/дм <sup>3</sup> алкілпіридинів	2,814410	1,01	0,216
	25 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів 25 мг/дм <sup>3</sup> алкілпіридинів	0,825190	3,42	70,74
Р-3*	—	0,320234	—	—
	10 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	0,253128	1,27	20,96
	25 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	0,196878	1,63	38,52
	50 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	0,183555	1,75	42,68
	25 мг/дм <sup>3</sup> бензтриазолу	0,234099	1,37	26,90
	50 мг/дм <sup>3</sup> Бензтриазолу	0,215692	1,49	32,65

Продовження таблиці 3.17

1	2	3	4	5
P-4	—	4,71243	—	—
	10 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	1,159555	4,06	75,39
	+25 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	0,695733	6,77	85,24
	+50 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	0,602968	7,82	87,21
	+25 мг/дм <sup>3</sup> бензотриазолу	2,502218	1,88	46,90
	+50 мг/дм <sup>3</sup> бензотриазолу	1,748004	2,70	62,91
P-5	—	5,510204	—	—
	25 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	0,683230	8,07	87,60
	25 мг/дм <sup>3</sup> бензотриазол	1,889973	2,92	65,70
	10 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів 10 мг/дм <sup>3</sup> бензотриазол	0,630798	8,74	88,55
P-5	25 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів 25 мг/дм <sup>3</sup> бензотриазол	0,575139	9,58	89,56
	50 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів 50 мг/дм <sup>3</sup> бензотриазол	0,575139	9,58	89,56

\* — температура розчину 30 °C

Мінералізована вода, в якій присутній сульфід натрію (Р-2), менш агресивна у порівнянні з розчином Р-1. Проте і ефект застосування алкілімідазолінів в даному випадку значно менший. При концентраціях інгібітора на рівні 10–50 мг/дм<sup>3</sup> ступінь захисту від корозії знаходився в діапазоні 43–60 %.

Нафтовмісні мінералізовані розчини (Р-3) менш агресивні у порівнянні з розчинами без нафти (Р-1), але швидкість корозії в таких розчинах все рівно висока (табл. 3.16).

Алкілімідазоліни в нафтовмісних розчинах зумовлюють захист металу від корозії. Оптимальна доза інгібітора становить 10 мг/дм<sup>3</sup> ( $Z=81,58\%$ ). Подальше збільшення концентрації не сприяє зростанню ступеню захисту від корозії сталі 20.

Використання алкілпіридинів в якості інгібіторів корозії сталі в нафтовмісних водах має нульовий ефект. Коефіцієнт гальмування складав 1,01. Присутність алкілпіридинів у композиції з алкілімідазолінами (25 мг/дм<sup>3</sup> і 25 мг/дм<sup>3</sup> відповідно) не покращувала захисний ефект. Ступінь захисту від корозії практично був такий самий, як і при використанні чистих алкілімідазолінів (25 мг/дм<sup>3</sup>) і складав 70,74 %.

Алкілімідазоліни та бензотриазол у нафтовмісному розчині демонструють несуттєвий захисний ефект. Так, коефіцієнт гальмування для даних інгібіторів у концентраціях 10–50 мг/дм<sup>3</sup> знаходився в межах 1,27–1,75. Більші значення даного показника характерні для алкілімідазолінів. Це відповідало ступеню захисту від корозії на рівні 20,96–42,68 %.

При збільшенні мінералізації води (Р-4, Р-5) швидкість корозії металу зростала (табл. 3.16). В таких жорстких умовах алкілімідазоліни та бензотриазол забезпечували високий ступінь захисту сталі від корозії. Алкілімідазоліни в концентраціях 10, 25, 50 мг/дм<sup>3</sup> забезпечували коефіцієнт гальмування на рівні 4,06; 6,77; 7,81 відповідно, що відповідає ступеню захисту 75,39 %; 85,24 %; 87,21 %.

Бензотриазол як інгібітор виявився менш ефективним. Максимальний ефект ( $Z=62,91\%$ ) відповідав дозі бензотриазолу 50 мг/дм<sup>3</sup>.



Зі збільшенням концентрації солей у розчині захисний ефект незначно підвищувався, і при дозі  $25 \text{ мг/дм}^3$  для алкілімідазолінів ступінь захисту зростав до 87,60 %, а для бензотриазолу – до 65,70 %.

Комплексне використання алкілімідазолінів та бензотриазолу для жорстких мінералізованих нафтовмісних вод при температурі  $80^\circ\text{C}$  забезпечувало ефективний захист металу від корозії. В композиціях зі співвідношенням реагентів  $(10+10) \text{ мг/дм}^3$ ,  $(25+25) \text{ мг/дм}^3$ ,  $(50+50) \text{ мг/дм}^3$  коефіцієнт гальмування становив 8,74–9,58, що відповідало ступеню захисту від корозії 88,55–89,56 %.

В роботі також проводились дослідження по визначенню ефективності композицій для зниження корозійної агресивності вод при використанні в якості нафтопродукту петролейного ефіру (нафтовий ефір, масло Шервуда). Це суміш легких аліфатичних вуглеводнів (пентанів і гексанів), яка отримується з супутніх нафтових газів і легких фракцій нафти. Результати по визначенню ефективності запропонованих інгібіторів наведено в табл. 3.18.

Як видно з табл. 3.18, зі збільшенням температури з  $30^\circ\text{C}$  до  $80^\circ\text{C}$  швидкість корозії у мінералізованому розчині з ефіром зростала в 10 разів – з  $0,311353 \text{ г/(м}^2\cdot\text{год)}$  до  $3,089054 \text{ г/(м}^2\cdot\text{год)}$ . Присутність у розчині сульфідів також викликає додаткову агресивність. При температурі  $30^\circ\text{C}$  і концентрації сульфіту натрію  $5 \text{ г/дм}^3$  швидкість корозії складала  $0,4204 \text{ г/(м}^2\cdot\text{год)}$ . Обумовлено це тим, що петролейний ефір є леткою речовиною з низькою температурою випаровування.

При застосуванні в якості інгібітора корозії сталі алкілімідазолінів в концентрації  $50 \text{ мг/дм}^3$  ступінь захисту від корозії був незначний і становив 31,4 % для температури  $30^\circ\text{C}$ . А при температурі  $80^\circ\text{C}$  захисний ефект зникав ( $W=4,369202 \text{ г/(м}^2\cdot\text{год)}$ ). Пояснюється це тим, що при підвищенні температури легко руйнується гідрофобна захисна плівка на поверхні металу. Дана суміш вуглеводнів легко видаляється з поверхні сталі при нагріванні з використанням інгібітора. Сам інгібітор захисної плівки створити не може. У присутності сульфіту натрію у розчині при температурі  $30^\circ\text{C}$  інгібуючий ефект проявлявся

трохи більше за рахунок зв'язування кисню сульфід-аніонами. При цьому ступінь захисту від корозії складав 45,305 %.

Таблиця 3.18 – Залежність ступеню захисту від корозії сталі 20 від кількісного та якісного складу вихідного розчину та інгібітора, температури ( $t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (94 години),  $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5 годин))

Модельний розчин	Реагент	Температура, $t, ^{\circ}\text{C}$	Швидкість корозії, $W, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	Коефіцієнт гальмування, $K_r$	Ступінь захисту, $Z, \%$
Р-6: 77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH 23 см <sup>3</sup> ефіру петролію	–	30	0,311353	–	–
	–	80	3,089054	–	–
	50 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів	30	0,213654	1,457	31,379
		80	4,369202	<1	–
	50 мг/дм <sup>3</sup> алкілпіридинів	30	0,383393	<1	–
		80	7,1872223	<1	–
Р-7: 77 см <sup>3</sup> мінералізованої води: – дистильована вода; – 30 г/дм <sup>3</sup> NaCl; – 3 г/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH; – 5 г/дм <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 23 см <sup>3</sup> ефіру петролію	–	30	0,4204	–	–
	50 мг/дм <sup>3</sup> алкілімідазолінів		0,229937	1,828	45,305
	50 мг/дм <sup>3</sup> алкілпіридинів		0,328129	1,281	21,948

Застосування в якості інгібіторів корозії сталі алкілпіридинів (50 мг/дм<sup>3</sup>) не викликало позитивного ефекту (табл. 3.18). Навпаки, даний реагент сприяв збільшенню корозії металу. Лише в присутності сульфиту натрію при 30 °C спостерігався незначний результат. Ступінь захисту становив в даному випадку 21,948 %.

Виходячи з отриманих результатів, можна зробити ряд заключень та рекомендацій.

Інгібітори на основі алкілімідазолінів є перспективними не лише в нафтопереробці, але й при захисті трубопроводів і обладнання від корозії у водному середовищі з високим рівнем мінералізації. У присутності нафти та нафтопродуктів у значних концентраціях завдяки адсорбції імідазолінових азотмістких кілець на металі відбувається гідрофобізація його поверхні за рахунок вуглеводневих радикалів імідазолінів. Це сприяє до утворенню міцної вуглеводневої плівки на металі, яка надійно захищає його від корозії. Перевагою алкілімідазолінів також є те, що за рахунок гідрофільної та гідрофобної складових їхніх молекул вони добре розчиняються як у нафтопродуктах, так і у водному середовищі. Це забезпечує високу їх ефективність як у воді у присутності нафтопродуктів, так і у нафті, в присутності води.

В разі застосування інгібіторів корозії сталі на основі алкілімідазолінів можливо досягти високої ефективності захисту від руйнування як нафтопроводів, де, крім нафти, завжди присутні домішки мінералізованої води, так і водопроводів, де у високомінералізованих водах присутні домішки нафти. Крім того, при використанні відходів виробництв – кислот талового масла, або при застосуванні рослинних олив замість синтетичних карбонових кислот в процесах виробництва алкілімідазолінів можна суттєво знизити їх собівартість.

Враховуючи те, що трубопроводи, по яких транспортують нафту або мінералізовану воду, використовуються і у зимовий період, то існує загроза замерзання, кристалізації або значного загустіння імідазолінів при зберіганні на неопалювальних складах. Для запобігання цьому їх необхідно використовувати у вигляді 40–50 % розчинів у керосині.

### **Висновки до розділу 3**

1. Розроблено нові інгібітори корозії і накипоутворення з використанням доступних реагентів (сульфату та бісульфіту натрію) – диметиленсульфосфінат натрію та метилендисульфат натрію, які забезпечують стабільність води по відношенню до осадковідкладення на рівні 95–100 % і високу ефективність за-

хисту сталі від корозії в аерованих середовищах на рівні 90–98 %. По ефективності вони не поступаються кращим із відомих стабілізаторів накипоутворення – оксиетилендифосфоновій та нітрилотриметилфосфоновій кислотам, як в прісних, так і в мінералізованих середовищах в широкому діапазоні температур.

2. Показано, що всі композиції травильних розчинів, які створені на основі соляної, сірчаної, фосфорної кислот в присутності уротропіну або уротропіну з тіокарбамідом, мають більшу корозійну агресивність, ніж водопровідна вода. Найменшою корозійною агресивністю серед розглянутих варіантів характеризується композиція Р-29, яка створена на основі ортофосфорної кислоти і застосовується в якості реагента для зняття продуктів накипоутворення – карбонатів та сульфатів кальцію. Глибинний показник корозії даної композиції становить 0,118907 мм/рік. Її показник руйнування хімічно-осадженого гіпсу складає не менше 90 %.

3. Найбільшу розчинність по сульфату кальцію серед розглянутих кислот має соляна кислота. Для соляної кислоти з концентрацією 30 г/дм<sup>3</sup> даний показник складає 24,5–24,9 г/дм<sup>3</sup>, для 10 % розчину – 36,2–36,7 г/дм<sup>3</sup>. Незважаючи на меншу розчинність сульфату кальцію у фосфонових кислотах (2,0–2,5 рази) у порівнянні з соляною кислотою, їх використання для відмивання обладнання є доцільним, так як дані сполуки є ефективними стабілізаторами накипоутворення та інгібіторами корозії металу.

4. Показано, що існує певна кореляція між інтенсивністю (часом) розчинення і співвідношенням композиція:сульфат кальцію: при збільшенні об'єму травильного розчину у 10 разів за умов однакової маси сульфату кальцію спостерігається скорочення часу розчинення останнього в 30 разів.

5. Зроблено оцінку ефективності використання розробленої композиції Р-33 в якості стабілізатора накипоутворення для високомінералізованих вод. Дана суміш в концентрації 20 мг/дм<sup>3</sup> в суворих умовах ( $J=230\text{--}490$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $T=90$  °С,  $t=5$  год) забезпечує стабілізаційний ефект на рівні 56,0–93,3 %, а протинакипний ефект – 95,5–99,3 %. З підвищенням концентрації реагенту до 50 % стабілізаційний та протинакипний ефекти сягають 100 %.

6. Проведено дослідно-промислові випробування інгібітора солевідкладення Р-33 для захисту обладнання ГЗНГ №3 (ГЗ-3) та ГТУ-3 «Струтин» НГВУ «Долинанaftогаз». Рекомендовано промислове впровадження суміші Р-33 для захисту трубопроводів та обладнання на «Долинанaftогаз».

7. Визначено корозійну агресивність композицій різного водно-naftо-мінерального складу. Показано, що мінералізовані водні розчини є більш корозійно агресивними, аніж їх композиції з нафтою. Швидкість корозії мінералізованих вод в залежності від концентрації солей коливається в межах 4,035251–5,510204 г/(м<sup>2</sup>·год). Для нафтовмісних емульсій даний показник становить 2,820036 г/(м<sup>2</sup>·год). Корозійна активність мінералізованих водних розчинів частково знижується в присутності сульфату натрію ( $W=2,643785$  г/(м<sup>2</sup>·год)).

8. Показано, що інгібітор на основі алкілімідазоліну забезпечує високу ефективність захисту сталі від корозії у мінералізованих водно-naftових емульсіях при температурах від 30 °С до 80 °С. Ступінь захисту при дозах 10–50 мг/дм<sup>3</sup> сягає 82–86 %. Менш ефективним було використання бензотриазолу.

9. Встановлено, що інгібітори на основі алкілімідазоліну у водно-органічних емульсіях на основі мінералізованої води та петролейного ефіру ефективні лише за невисоких температур. При температурі 30 °С ступінь захисту від корозії становить 31,379–45,305 %. При підвищених температурах, за рахунок високої летючості петролейного ефіру, формування захисної адсорбційної плівки на поверхні сталі не відбувається. Відповідно, захисний ефект відсутній.

## РОЗДІЛ 4

### РОЗРОБКА НОВИХ СИСТЕМ ЗНЕКИСНЕННЯ ВОДИ ДЛЯ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК

Проблема забезпечення населення та промисловості водою загострюється щороку. Особливо гостро відчують дефіцит води регіони зі значною кількістю промислових підприємств, а саме: південні та східні області країни. Основними заходами щодо покращення ситуації є більш повне використання водних ресурсів, створення та застосування високоефективних методів кондиціонування та очищення вод.

Більша частина води в промисловості використовується в системах охолодження та енергетиці. Тому необхідно особливу увагу приділяти вдосконаленню технологій кондиціонування води для оборотних та замкнутих водоциркуляційних систем. Використання вище вказаних систем дозволяє зменшити об'єми забору свіжої води. Крім того, такі системи зменшують антропогенне навантаження на водойми у результаті мінімізації скидів.

Обмеження використання водоциркуляційних систем в промисловості пов'язані з високими вимогами до якості води. В першу чергу, мова йде про жорсткість та агресивність води. Наявність у воді солей викликає корозію металів та відкладання продуктів накипоутворення на стінках обладнання. Це, в свою чергу, призводить до частої заміни елементів системи, і, в результаті, суттєво зростають витрати на експлуатацію та ремонт обладнання.

Для запобігання корозійним процесам використовують інгібітори корозії металів [202]. Найчастіше у водоциркуляційних системах в якості інгібіторів використовують фосфорвмісні сполуки [203]. Але серед великого списку переваг існує ряд недоліків в разі застосування інгібіторів корозії, а саме: токсичність реагентів, біологічна, хімічна та термічна нестійкість.

Останнім часом все більшої популярності на підприємствах набуває спосіб зменшення корозійної агресивності води для замкнутих водоциркуляційних систем шляхом попереднього знекиснення із застосуванням редокситів – іонітів,

модифікованих відновниками. Особливо важливим є знекиснення енергетичної води, що використовується для виробництва пари та води, що подається в тепломережі. Ефективність використання такого методу залежить, в першу чергу, від форми і типу модифікованого редокситу та складу вихідної води.

Сьогодні існують різні методи стабілізаційної обробки води у промислових масштабах. За методикою виконання ці методи можна поділити на: електрохімічні, сорбційні, реагентні, фізичні та іонообмінні. Всі вони використовуються при підготовці води для певного технологічного процесу з метою видалення заважаючих речовин.

Вода в мережах гарячого водопостачання може подаватися на великі відстані та повинна відповідати підвищеним вимогам якості, зокрема це відсутність розчинених газів, особливо кисню [204]. Газу при певних умовах виділяються із води, в горизонтальних трубах утворюються газові пробки, що перешкоджають потоку рідини, а розчинений кисень при підвищених температурах викликає прискорену корозію матеріалів [205].

Найважливішим фактором корозії заліза у воді є розчинений кисень. Крім того, у зворотних трубопроводах конденсату нагрівальних систем вільний двоокис вуглецю також впливає на корозію металів [206].

Ступінь видалення вільного кисню, для попередження серйозної корозії, залежить від робочої температури і, меншою мірою, від кількості води, що проходить через систему.

У системах холодного водопостачання бажано, щоб вміст кисню не перевищував  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ . Коли потрібно досягти меншого вмісту, що не можливо при одноступінчастій деаерації, застосовують додаткову хімічну обробку води, яка виходить із деаератора [207].

Хімічна дегазація полягає в тому, що у воду вводять речовини, які зв'язують розчинений кисень. Це може бути діоксид сірки, сірчистоокислий натрій або гідразин [208]. При використанні сульфїту натрію відбувається окиснення розчиненим киснем сульфїту до сульфату. При використанні сірчистого газу

утворюється сірчиста кислота, яка киснем, розчиненим у воді, окиснюється до сірчаної кислоти.

Гідразин дозволяє практично повністю знекиснити воду. При цьому відбувається зв'язування кисню з виділенням інертного азоту  $N_2$  [209]. Недоліком використання гідразину є, по-перше, висока вартість реагенту, і, по-друге, висока токсичність. Крім того, при введенні гідразину в живильну воду відбувається його взаємодія із оксидами металів, неминуче присутніх у пароводяному тракті із утворенням побічних продуктів. При температурному розкладанні надлишкового гідразин-гідрату в теплоносії утворюється аміак ( $NH_3$ ) та водень ( $H_2$ ). Підвищений вміст аміаку (більше  $1000 \text{ мкг/дм}^3$ ) в конденсаті значно активізує корозійне руйнування обладнання, особливо при наявності кисню. Тому гідразин застосовується, в основному, для остаточного видалення кисню з води.

Альтернативним способом знекиснення води є використання газів  $N_2$  та  $CO_2$  із застосуванням роторно-статорного реактора [210] для витіснення кисню з води.

Одним із перспективних напрямків стабілізаційної обробки води для використання в промисловості та енергетиці, зокрема для вилучення розчинених у воді корозійно агресивних газів, є застосування редокситів. Використання редокситів дасть можливість більш ефективно проводити процес знекиснення, знизити економічні витрати на експлуатацію водопідготовчого обладнання шляхом заміни існуючого, до якого відносяться деаератори термічного і вакуумного типу, на редокс-фільтри, що дозволить підтримувати якість води на заданому рівні.

Відомі способи отримання редокситів на основі іонобмінних матеріалів з нанесенням на їх поверхню металів зі змінною валентністю. В роботах [211–215] показано перспективність їх використання в якості завантаження для вилучення розчинених у воді кисню та інших окисників. При використанні іонітів для знекиснення можливе успішне вирішення й інших проблем, наприклад,



проведення найрізноманітніших окисно-відновних реакцій для одержання, очищення та видалення хімічних речовин. Показано доцільність їх застосування для синтезу неорганічних і органічних сполук, в електро- та аналітичній хімії.

У роботах [216–218] розглянуто новий підхід сульфітної обробки води для вилучення кисню. Автори пропонують замінити розчинні реагенти на твердий нерозчинний у воді сорбент, модифікований сульфідом натрію.

Застосування даного сорбенту перспективне для видалення кисню з води, що містить іони жорсткості. У цьому випадку процес, перш за все, буде залежати від аніонів. Тому застосування окисно-відновного потенціалу іонообмінної смоли цього типу може бути перспективним для систем охолодження, де використовують природну воду без часткового пом'якшення. Цей процес був досліджений авторами [219] з використанням аніоніту АВ-17-8 в  $\text{Cl}^-$  та  $\text{SO}_4^{2-}$ -формах при пропусканні водопровідної води. В процесі роботи контролювали сульфіти, сульфати, хлориди, карбонати, гідрокарбонати та кисень.

Отже, на сьогодні одним з перспективних і найменш вивчених методів є стабілізація води з використанням редокситів на основі іонообмінних матеріалів, які використовуються для зниження корозійної агресивності води. Їх застосування дасть можливість більш ефективно проводити процес знекиснення води, знизити економічні витрати на експлуатацію водопідготовчого обладнання.

#### **4.1. Переваги та недоліки редокситів, отриманих при модифікації катіонітів сполуками заліза**

Даний вид редокситів досить поширений в комунальних господарствах при знекисненні води для систем тепlopостачання. Насамперед причиною цього є відносно низька вартість редокситу, при отриманні якого використовують доступні та дешеві катіоніти і доступний реагент – сульфат заліза (II), який

у великих кількостях утворюється в якості відходів у процесах травлення металевих виробів. При цьому для запобігання вимивання іонів заліза з іоніту при наявності у воді іонів жорсткості іоніт обробляють розчином лугу для гідролізу з утворенням гідроксиду ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ).

Таким чином процес отримання редокситу реалізується у дві стадії (реакції 4.1, 4.2):



Недоліком даного процесу є утворення за реакцією 4.1 відходів регенераційного розчину, що містить надлишок сульфату заліза (II) та сірчаної кислоти, за реакцією 4.2 – розчину, що містить надлишок лугу. Їх утилізація є значною проблемою. Дана проблема виникає щоразу після регенерації катіоніту, коли після окиснення гідроксиду заліза (II) ємність редокситу по кисню вичерпується.

Слід відмітити, що гідроксид заліза (II), який утворюється при гідролізі (реакція 4.2), залишається у порах іоніту внаслідок низької його розчинності у воді. При використанні редокситу він окиснюється до гідроксиду заліза (III) (реакція 4.3), який також нерозчинний у воді.



З однієї сторони, використання гідроксиду заліза (II) в якості відновника має ряд переваг. Термін його дії залежить лише від концентрації кисню у воді та витрати води і не залежить від концентрації катіонів або аніонів у воді. При використанні іоніту в  $\text{Fe}^{2+}$ -формі іони заліза витрачаються на зв'язування кисню, а також вимиваються з іоніту при наявності іонів жорсткості у воді, які витиснюють іони заліза з катіоніту. При використанні аніонітів у сульфідній формі значна частина відновника (сульфіту) втрачається за рахунок десорбції з іоніту при наявності у воді аніонітів – хлоридів, сульфатів, нітратів тощо.

З іншої сторони, гідроксид заліза (ІІІ), який утворюється у порах іоніту після окиснення  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , закупорює пори катіоніту, що погіршує дифузію іонів при регенерації редокситу та дифузію молекул кисню при знекисненні води. Це призводить до того, що через 6–8 фільтроциклів регенерація редокситів проходить неефективно. Заміна фільтрувального завантаження, утилізація відпрацьованого катіоніту суттєво підвищує вартість експлуатації редокс-фільтрів даного типу.

Не дивлячись на значну ємність катіонітів по іонах заліза (табл. 4.1) [91], відновлювальна здатність (ВЗ) модифікованих катіонітів як у  $\text{Fe}^{2+}$ -формі, так і іонітів, модифікованих  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , невелика. Обумовлено це не лише вимиванням іонів заліза з катіоніту іонним обміном (рис. 4.2), але й зміною механізму зв'язування кисню іонами заліза при підвищених значеннях рН (рис. 4.1, табл. 4.2). Це пов'язано з тим, що за  $\text{pH}=8,5\text{--}9,6$  при окисненні  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  відбувається утворення не гідроксиду заліза (ІІІ), а магнетиту (4.4):



В цьому випадку на окиснення 1 мг-екв кисню витрачається 3 мг-екв заліза (ІІ), тоді як при утворенні гідроксиду заліза (ІІІ) потрібно лише 2 мг-екв заліза.

Таблиця 4.1 – Залежність ємності катіонітів по іонах  $\text{Fe}^{2+}$  від їх форми та складу розчину

Іоніт	Форма катіоніту	Склад розчину		ОЄ, мг-екв/дм <sup>3</sup>
		$\text{Fe}^{2+}$ , мг-екв/дм <sup>3</sup>	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , мг-екв/дм <sup>3</sup>	
1	2	3	4	5
Катіоніт КУ-2-8	$\text{H}^+$	719,42	—	2460
	$\text{H}^+$	1079,14	—	2840
	$\text{Na}^+$	719,42	—	1660

Продовження табл. 4.1

1	2	3	4	5
Катіоніт КУ-2-8	Na <sup>+</sup>	719,42	5,0	2930
	Na <sup>+</sup>	719,42	10,0	3287
	Na <sup>+</sup>	719,42	15,0	3510
	Na <sup>+</sup>	719,42	20,0	3420
Катіоніт Dowex MAC-3	Na <sup>+</sup>	125,00	—	3420
	Na <sup>+</sup>	136,00	—	4560
	Na <sup>+</sup>	719,42	—	4000
Amberlit 252H	H <sup>+</sup>	719,42	—	2340
	Na <sup>+</sup>	719,42	—	2179
Purolit C150	H <sup>+</sup>	719,42	—	1540
	Na <sup>+</sup>	719,42	—	1440

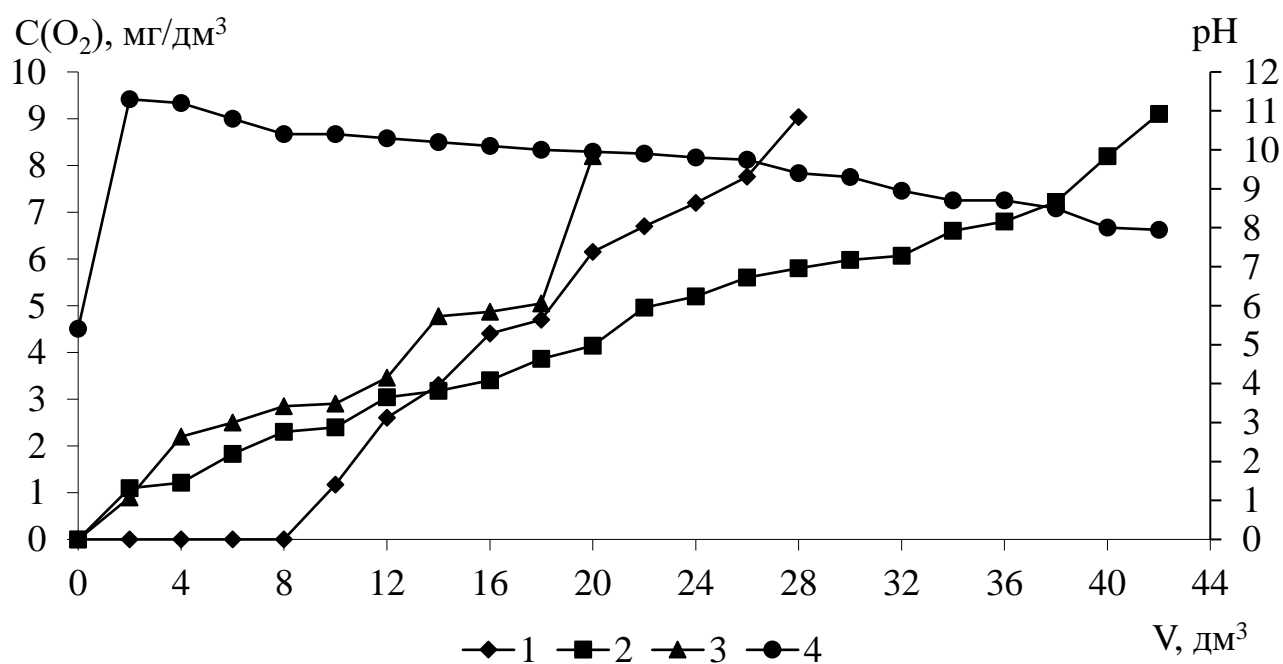


Рисунок 4.1 – Залежність концентрації кисню (1; 2; 3) та pH середовища (4) у водопровідній (1), дистильованій (2; 4) та пом'якшеній (3) воді від пропущеного об'єму через катіоніт Dowex MAC-3 у Fe<sup>2+</sup>- (1) та Na<sup>+</sup>-формі ( $V_i=20$  см<sup>3</sup>), модифікований Fe(OH)<sub>2</sub> (2; 3; 4) ( $BZ_1=1250$  мг-екв/дм<sup>3</sup>;  $BZ_2=1587$  мг-екв/дм<sup>3</sup>;  $BZ_3=951$  мг-екв/дм<sup>3</sup>)

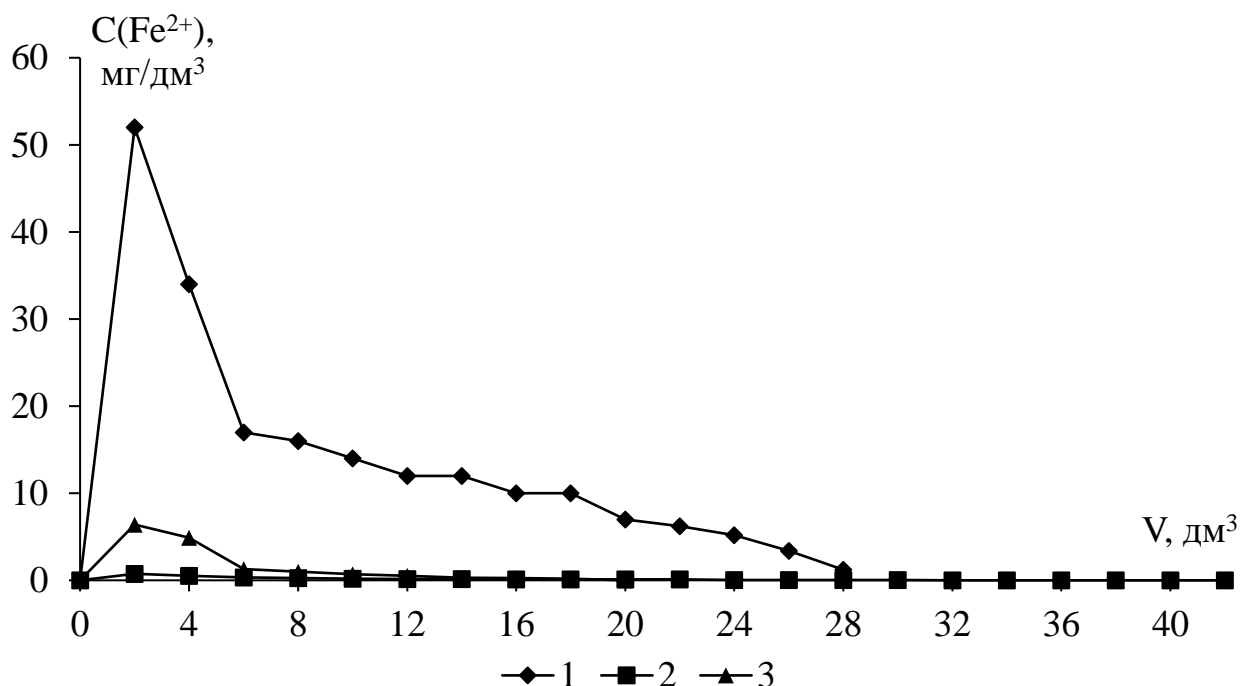


Рисунок 4.2 – Вихідні криві десорбції заліза з катіоніту Dowex MAC-3 у  $\text{Fe}^{2+}$ - (1) та  $\text{Na}^{+}$ -формі ( $V_i=20 \text{ см}^3$ ), модифікований  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (2; 3), при пропусканні водопровідної (1), дистильованої (2) та пом'якшеної (3) води

Таблиця 4.2 – Залежність відновлюваної здатності редокситів на основі КУ-2-8 від форми іоніту та його ємності по іонах  $\text{Fe}^{2+}$  при обробці водопровідної води (I) та  $\text{Na}$ -катіонованої води (II)

ОС/ВЗ, мг-екв/дм³			
$\text{Fe}^{2+}$ -форма		$\text{Na}^{+}$ -форма, модифікований $\text{Fe}(\text{OH})_2$	
I	II	I	II
2700/1082	2850/1152	2870/1352	2900/1205

В цілому, виходячи із аналізу характеристик редокситів, отриманих на основі катіонітів, модифікованих сполуками заліза, можна сказати, що дані матеріали доцільно використовувати для деаерації відносно невеликих об'ємів води за високої концентрації в ній кисню. За інших обставин витрати на регенерацію та заміну фільтрувального завантаження будуть настільки значними, що застосування процесу буде нерентабельним.

## 4.2 Знекиснення води на аніонітах в сульфідній формі

### 4.2.1 Оцінка ефективності редокситів на основі аніонітів в сульфідній формі

Відомо, що сульфід натрію досить часто використовується для знекиснення води реагентним методом.

Перевагою даного відновника є його доступність, низька ціна та низька токсичність. Точніше, даний реагент є нетоксичним на відміну від високотоксичного гідразину. Недоліком його є те, що при зв'язуванні кисню утворюються сульфати. Сульфат натрію залишається у воді після застосування сульфиду натрію, що недопустимо для енергетичної води.

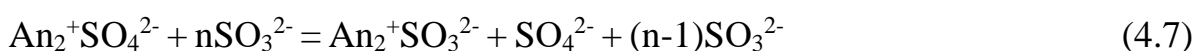
Цього недоліку легко уникнути при використанні аніонітів у сульфідній формі. Насамперед аніоніти (особливо високоосновні) легко переходять в сульфідну форму (4.5):



При зв'язуванні кисню сульфід-аніони переходить в сульфат-аніони, які мають високу селективність при сорбції на аніонітах. Тому при зв'язуванні розчиненого кисню у воду не переходять ніякі іони (4.6).



Крім того, при регенерації аніонітів у сульфатній формі, вони легко переходять у сульфідну форму (4.7).



Так як сульфіти у розчинах легко переходять у сульфати, то утилізувати відпрацьовані регенераційні розчини нескладно. Уже при зберіганні з відкритим доступом повітря сульфід натрію переходить в сульфат натрію. При його випаровуванні та висушуванні можливо отримувати продукт – сульфат натрію.

При використанні аніоніту АВ-17-8 у відносно невеликих об'ємах [91] було отримано високі результати при знекисненні води (рис. 4.3). При цьому відновлювальна здатність редокситу досягала 2129–2266 мг-екв/дм<sup>3</sup>, що близько до обмінної динамічної ємності аніоніту по сульфід-аніонах (рис. 4.4). Це свідчить, що сульфід-аніони на аніоніті досить швидко реагують з киснем, присутнім у воді. Це дозволяє використовувати редокс-фільтри при достатньо високих швидкостях фільтрування – 6–15 м/год.

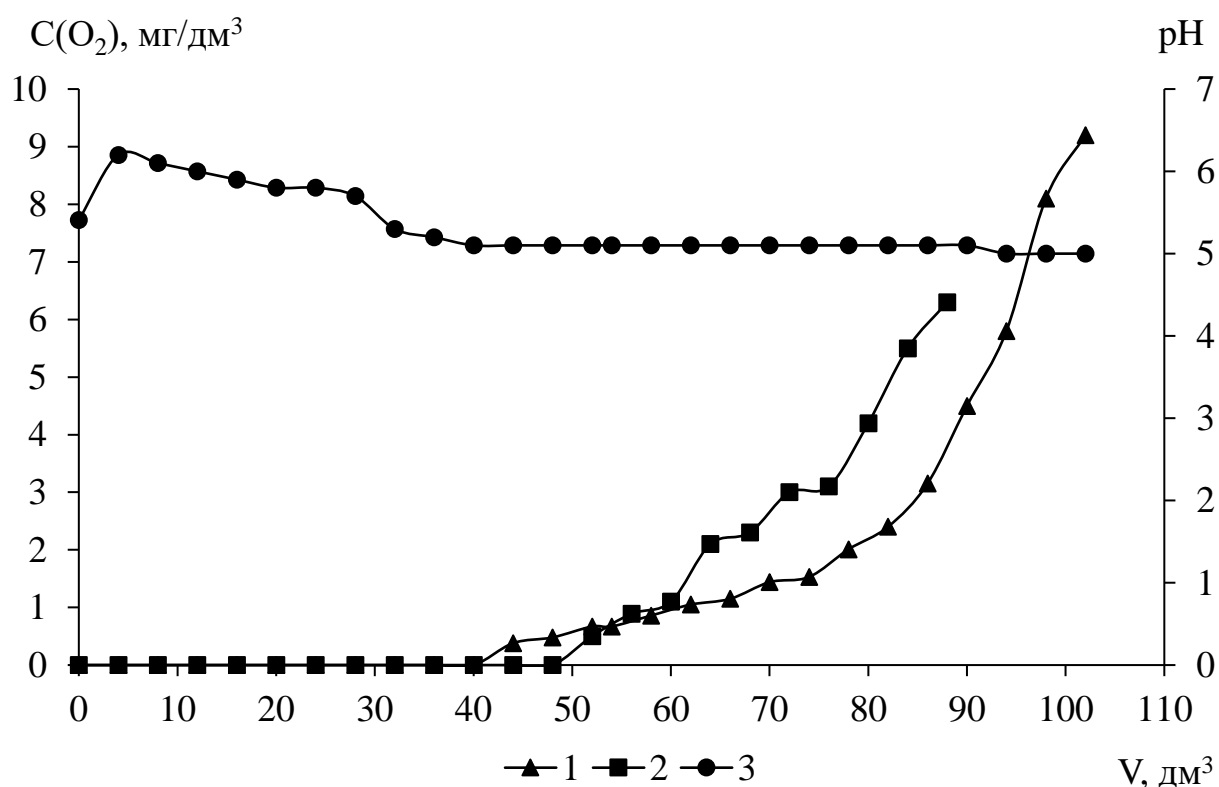


Рисунок 4.3 – Залежність концентрації кисню (1; 2) та рН (3) від об'єму пропущеної через аніоніт АВ-17-8 ( $V_i=50$  см<sup>3</sup>) у  $\text{SO}_3^{2-}$ -формі дистильованої (1; 3) та водопровідної (2) води ( $B_{31}=2265,5$  мг-екв/дм<sup>3</sup>;  $B_{32}=2128,7$  мг-екв/дм<sup>3</sup>)

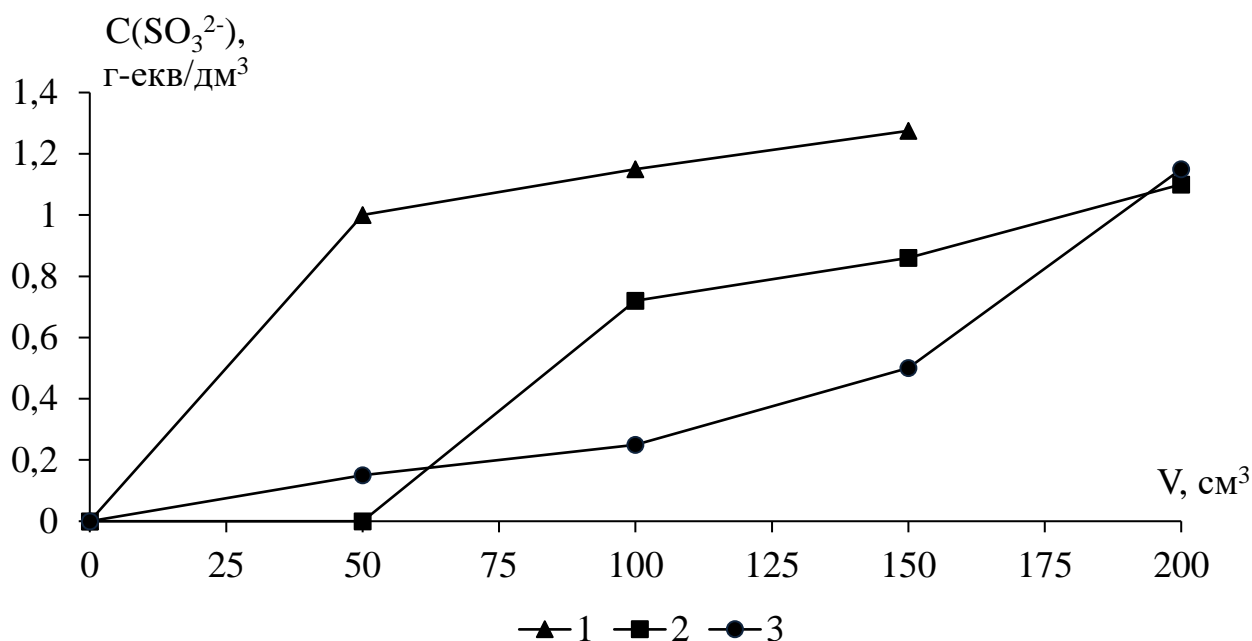
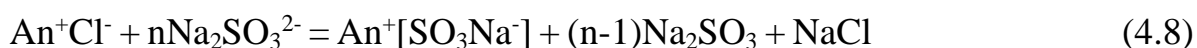


Рисунок 4.4 – Вихідні криві сорбції сульфит-аніонів на аніоніті Dowex Marathon WBA ( $V_i=20$  см³) у  $\text{Cl}^-$ -формі (1), АВ-17-8 ( $V_i=50$  см³) у  $\text{Cl}^-$ -формі (2) та  $\text{OH}^-$ -формі (3) з 10 % розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1; 2) та розчину  $\text{NaHSO}_3$  (3) концентрацією 1,2 г-екв/дм³ (ПДОЄ<sub>1</sub>=1187,5 мг-екв/дм³; ПДОЄ<sub>2</sub>=2360 мг-екв/дм³; ПДОЄ<sub>3</sub>=2450 мг-екв/дм³)

Відомо, що аніоніти характеризуються відносно невисокою ємністю по аніонах. Для АВ-17-8 ємність зазвичай не перевищує 1800 мг-екв/дм³. У випадку сорбції сульфит-аніонів ємність аніоніту по  $\text{SO}_3^{2-}$ -аніонах сягала 2129–2266 мг-екв/дм³. Це можна пояснити лише надеквівалентною сорбцією, враховуючи високу концентрацію розчину сульфиту натрію, що використовувався при переведенні аніоніту в  $\text{SO}_3^{2-}$ -форму. Концентрація його сягала 10 % або 100 г/дм³. В цьому випадку обмін йшов частково за реакцією (4.5) та в значній мірі за реакцією (4.8).



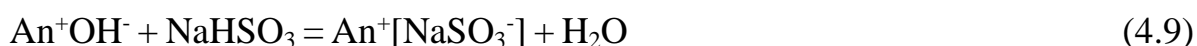
Враховуючи те, що аніоніти в різних формах можуть по різному сорбувати сульфит-аніони, а також те, що можна використовувати розчини сульфіту,



бісульфіту та метасульфиту натрію, що також впливає на процеси іонного обміну, було проведено дослідження по вивченню процесів сорбції сульфит-аніонів.

#### 4.2.2 Залежність ємності аніонітів по сульфит-аніонах від умов їх сорбції

При вивченні процесів сорбції сульфитів на аніонітах використовували високо- та низькоосновні аніоніти, розчини сульфиту, бісульфіту та метабісульфіту натрію у різних концентраціях. Аніоніти використовували в хлоридній, сульфатній та основній формах. Хлоридну форму аніонітів використовували тому, що, як правило, всі аніоніти виготовляються в хлоридній формі. У сульфатну форму аніоніти переходять при окисненні сульфитів (реакція 4.6), тому при регенерації відбувається обмін сульфатів на сульфіти. Основна форма цікава тим, що при використанні розчинів бісульфіту та метабісульфіту натрію обмін супроводжується реакцією нейтралізації, що в цілому зміщує рівновагу процесу в сторону переведення аніоніту в сульфитну форму [4.9].



При використанні метабісульфіту натрію при розчиненні відбувається утворення бісульфіту натрію (реакція 4.10), а далі процес іде за реакцією (4.9).



Слід відмітити, що за даних умов менш ймовірною буде реакція обміну з утворенням луку (4.11).



Правда, у даному випадку луг буде зв'язуватись метабісульфітом з утворенням сульфіту натрію, що перешкоджатиме підлученню водного середовища. А от у випадку сульфіту натрію використання аніоніту в основній формі небажане, так як процес буде сповільнюватись за рахунок підлучення регенераційного розчину (4.12).



На першому етапі досліджень вивчали залежність ємності аніоніту АВ-17-8 в  $\text{Cl}^-$ -формі від концентрації розчинів сульфіту натрію (рис. 4.5).

Як видно з рисунку 4.5, ємність аніоніту сильно залежить від вихідної концентрації сульфіту натрію. При цьому із даних сорбції видно, що до концентрації сульфіту натрію 8 % обмін іде за звичайною схемою, описаною рівнянням 4.5. І лише за концентрації сульфіту натрію 10 % частково реалізується надеквівалентна сорбція сульфід-аніонів (реакція 4.8).

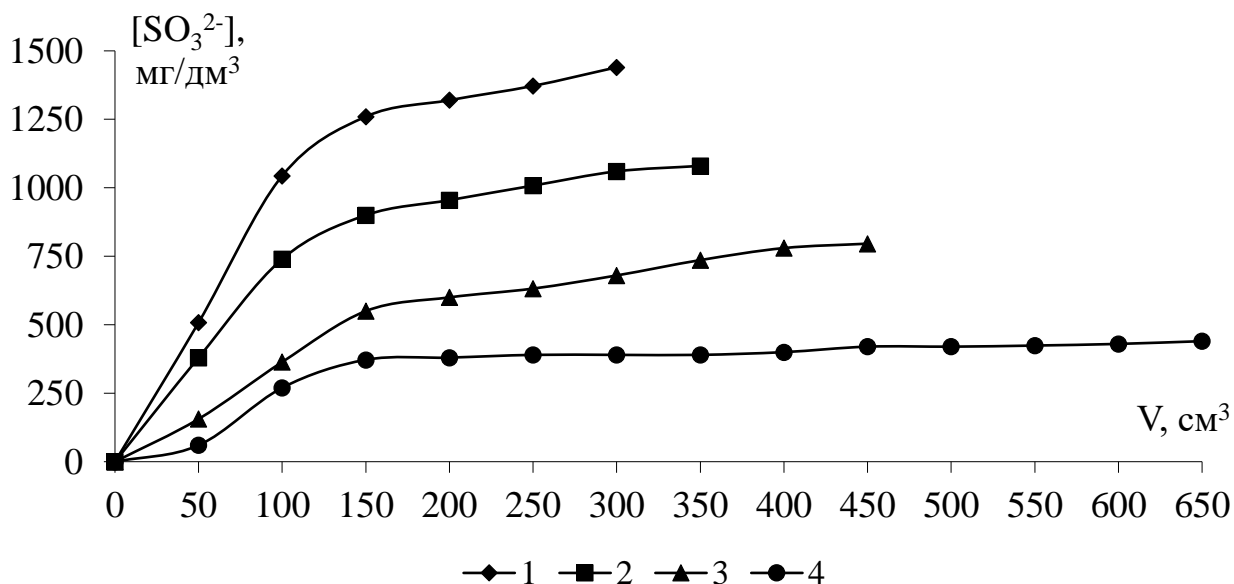


Рисунок 4.5 – Залежність концентрації сульфід-аніонів в розчинах сульфіту натрію концентраціями, %: 3 (4), 6 (3), 8 (2), 10 (1), від пропущеного об'єму через аніоніт АВ-17-8 ( $V_i=50 \text{ см}^3$ ) (ПОДС, мг-екв/м³: 2416 (1), 1884 (2), 1550 (3), 930 (4))

Несподівано високий результат по сорбційній ємності аніоніту АВ-17-8 в сульфатній формі отримано при його обробці 10 %-ним розчином сульфіту натрію (рис. 4.6).

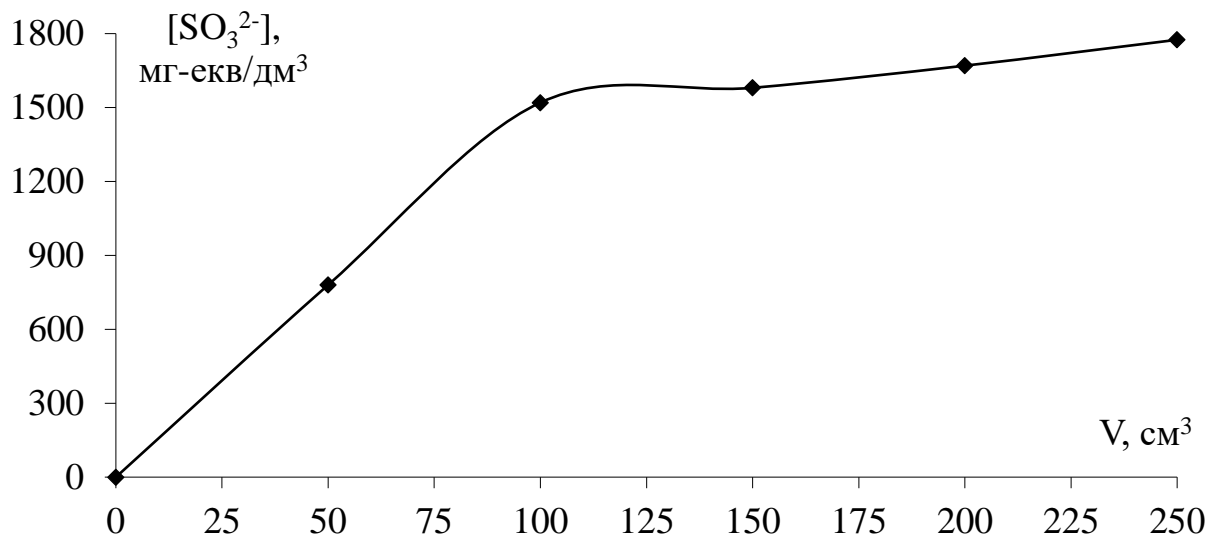


Рисунок 4.6 – Залежність концентрації сульфат-аніонів в розчині сульфату натрію концентрацією 10 % при фільтруванні його через аніоніт АВ-17-8 ( $V_i=20 \text{ см}^3$ ) в сольовій ( $SO_4^{2-}$ ) формі (ПОДС=4238 мг-екв/дм³)

В даному випадку повна обмінна динамічна ємність значно вища, як у випадку використання аніоніту АВ-17-8 в хлоридній формі (рис. 4.5). При цьому відомо, що селективність даного іоніту вища по сульфатах, як по хлоридах. Проте за високих концентрацій реагентів головну роль відіграє рівень концентрацій, а не селективність іоніту. Саме завдяки цьому іоніти при регенераціях переводять у потрібну форму. Крім того, при переведенні аніоніту в сульфатну форму із хлоридної форми (рис 4.5)  $50 \text{ см}^3$  іоніту було оброблено  $300 \text{ см}^3$  10 %-го розчину  $Na_2SO_3$ , а при використанні аніоніту АВ-17-8 у сульфатній формі (рис. 4.6) лише  $20 \text{ см}^3$  іоніту було оброблено  $250 \text{ см}^3$  10 %-го розчину сульфату натрію. Тобто у першому випадку витрата регенераційного розчину склала 6 об'ємів на 1 об'єм іоніту, у другому випадку витрата регенераційного розчину склала 12,5 об'ємів на 1 об'єм іоніту. Очевидно це сприяло тому, щоб процес регенерації проходив за схемою надеквівалентної сорбції (реакція 4.8), тоді

коли при використанні надлишку розчину 6:1 (рис. 4.5) реакція 4.8 реалізовувалась лише частково.

В подальшому з урахуванням простоти переведення низькоосновних аніонітів в основну форму проводились дослідження з низькоосновними аніонітами, такими, як: Dowex Marathon WBA та AMBERLITE IRA 96. Аніоніти використовували в хлоридній та основній формі.

Криві сорбції сульфитів на аніоніті Dowex Marathon WBA представлені на рис. 4.7.

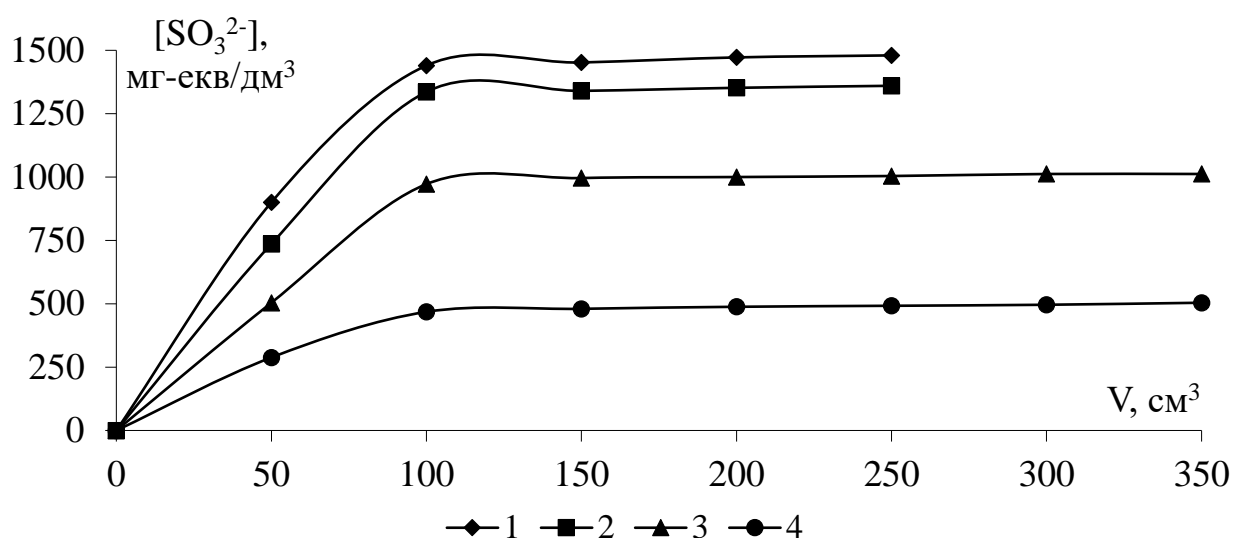


Рисунок 4.7 – Залежність концентрації сульфитів (1, 2, 3, 4) від пропущеного об'єму розчинів сульфиту натрію через аніоніт Dowex Marathon WBA в  $Cl^-$ -формі ( $V_i=20 \text{ см}^3$ ) концентрацією, %: 3 (4), 6 (3), 8 (2), 10 (1) (ПОДЄ мг-екв/дм³: 1545 (1), 1890 (2), 1225 (3), 1025 (4))

Були використані такі початкові концентрації розчинів сульфиту натрію: 10 %, 8 %, 6 % та 3 %. ПОДЄ відповідно склала: 1545 мг-екв/дм³, 1890 мг-екв/дм³, 1225 мг-екв/дм³ та 1025 мг-екв/дм³.

Сорбційну здатність аніоніту AMBERLITE IRA 96 можна оцінити по результатах, приведених на рисунку 4.8.

Сорбція сульфит-аніонів на аніоніті AMBERLITE IRA 96 в  $Cl^-$ -формі проводилася з розчинів  $Na_2SO_3$  з концентраціями: 10 %, 8 %, 6 % та 3 %. ПОДЄ аніоніту AMBERLITE IRA 96 близька до ПОДЄ Dowex Marathon і відповідно

становить: 1640 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 1700 мг-екв/дм<sup>3</sup>, 1460 мг-екв/дм<sup>3</sup> та 780 мг-екв/дм<sup>3</sup> в залежності від концентрації розчину Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

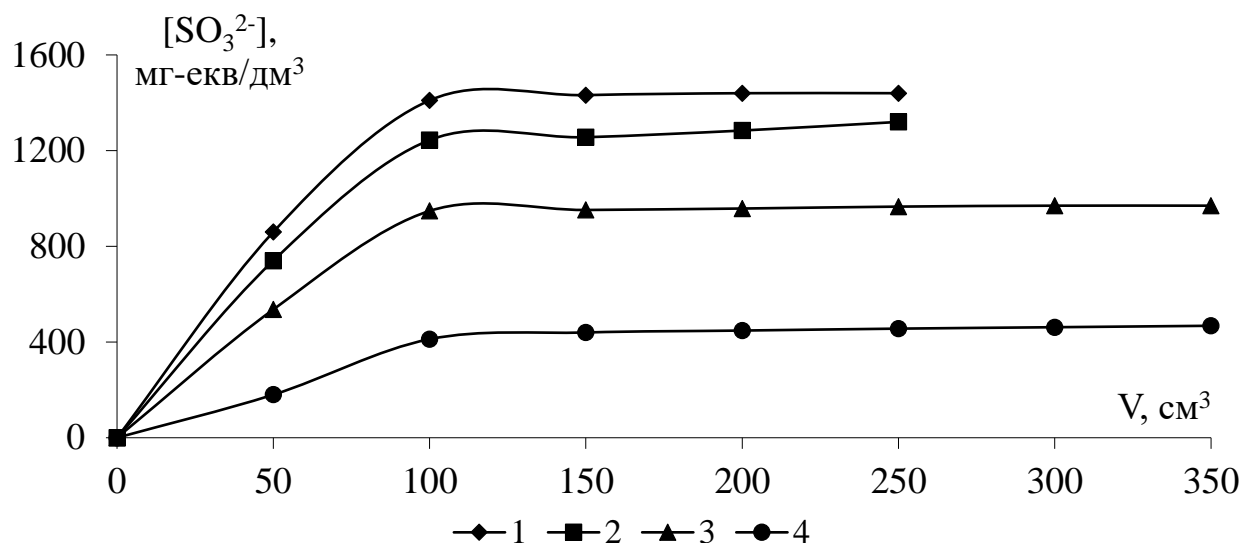
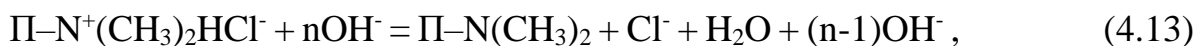


Рисунок 4.8 – Залежність концентрації сульфатів (1, 2, 3, 4) від пропущеного об'єму сульфату натрію через аніоніт AMBERLITE IRA 96 в Cl<sup>-</sup>-формі (V<sub>i</sub>=20 см<sup>3</sup>) концентрацією, %: 3 (4), 6 (3), 8 (2), 10 (1) (ПОДЄ мг-екв/дм<sup>3</sup>: 1640 (1), 1690 (2), 1460 (3), 780 (4))

Як видно із рисунків 4.7 та 4.8, низькоосновні аніоніти в хлоридній формі мають досить низьку ємність по сульфат-аніонах. Обумовлено це тим, що дані аніоніти незалежно від концентрації сульфату натрію здатні сорбувати сульфат-аніони лише за схемою еквівалентного іонного обміну. При цьому при найменшому підвищенні рН середовища їхня сорбційна ємність знижується через перехід з іонної в асоційовану форму, яка неактивна для обміну будь-якими іонами.



де П – залишок полімерної матриці аніоніту.

З іншої сторони, ця властивість низькоосновних аніонітів є їх перевагою, за рахунок простоти переведення їх із сольової в основну форму за реакцією

4.13. В даному випадку це цікаво для використання даних аніонітів в основній формі для сорбції сульфит-аніонів. Результати сорбції сульфит-аніонів з розчину бісульфіту натрію на аніоніті AMBERLITE IRA 96 в основній формі приведені на рисунку 4.9.

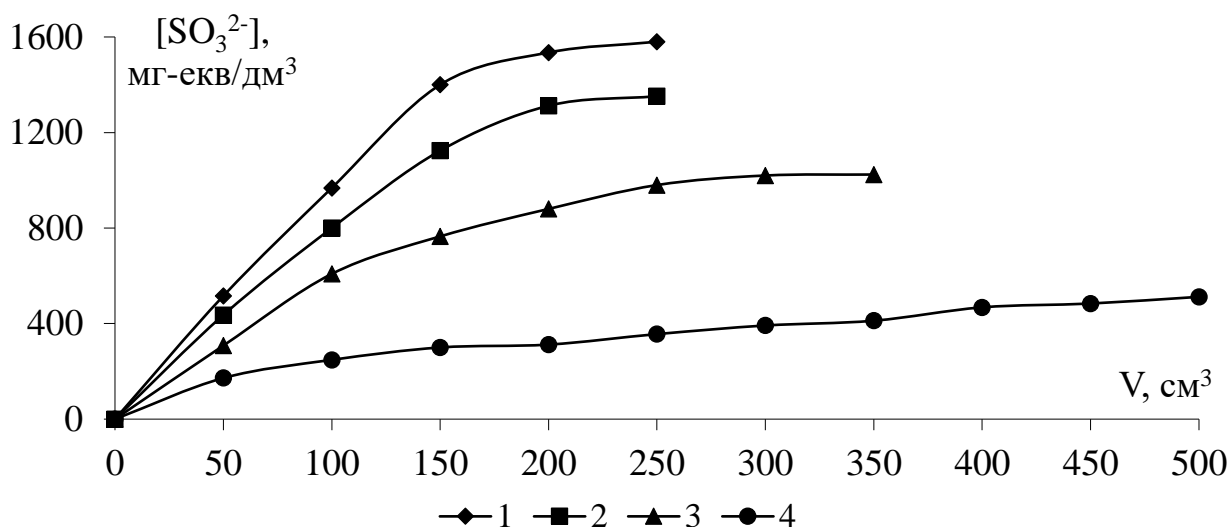
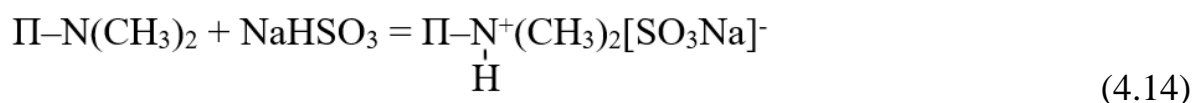


Рисунок 4.9 – Залежність вихідної концентрації сульфитів (1, 2, 3, 4) від пропущеного об'єму розчину бісульфіту натрію через аніоніт AMBERLITE IRA 96 в основній формі ( $V_i=20$  см³) концентрацією, %: 3 (4), 6 (3), 8 (2), 10 (1) (ПОДЄ мг-екв/дм³: 4790 (1), 4340 (2), 4240 (3), 3660 (4))

Як видно з рисунку 4.9, ємність низькоосновного аніоніту в основній формі по сульфит-аніонах із розчину бісульфіту натрію в 2 і більше разів вища в порівнянні із їх ємністю в хлоридній формі при сорбції сульфит-аніонів із розчину сульфиту натрію. Очевидно, що у даному випадку головним внеском є здатність низькоосновних аніонітів до солеутворення у слабкокислих розчинах при забезпеченні надеквівалентної сорбції сульфит-аніонів.



При цьому при концентраціях бісульфіту натрію 3–10 % повна обмінна ємність аніоніту по аніонах  $\text{SO}_3^{2-}$  сягає 3660–4790 мг-екв/дм³. Тобто і при 3 %-

ій концентрації бісульфіту натрію відбувається надеквівалентна сорбція. Для порівняння, при концентрації сульфіту натрію 3 % (рис. 4.8) ємність даного аніоніту по сульфід-аніонах сягала всього 780 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Тому можна сказати, що при одностадійній регенерації редокситу на основі аніонітів сульфідом натрію низькоосновні аніоніти є малоперспективними через низьку ємність по сульфід-аніонах. Проте при двохстадійній регенерації, що передбачає переведення аніоніту в основну форму з подальшою обробкою його на другій стадії бісульфітом натрію, застосування даних аніонітів цілком доцільне, так як забезпечує високий рівень відновлювальної здатності редокситу.

В попередніх дослідженнях було вивчено ефективність застосування аніоніту АВ-17-8 в сульфідній формі для знекиснення води. При цьому аніоніт в сульфідну форму переводили сульфідом натрію. Проте відомо, що метабісульфіт натрію є дешевим і доступним реагентом у порівнянні з сульфідом натрію. Тому було проведено серію дослідів по визначенню сорбційної ємності аніоніту АВ-17-8 в сольовій та основній формах по сульфід-аніонах при сорбції із розчинів метабісульфіту натрію. Результати по сорбції сульфід-аніонів на аніоніті АВ-17-8 приведені на рисунках 4.10–4.13.

Як видно з рисунків 4.10–4.13, для аніоніту в даному випадку характерна надеквівалентна сорбція сульфід-аніонів незалежно від форми аніоніту. При цьому сорбційна ємність зростає при підвищенні концентрації метабісульфіту натрію з 2 до 10 %-ів. За найнижчої концентрації метабісульфіту натрію (2 %) ємність аніоніту сягає 3500–3600 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Таку ємність іще можна пояснити надеквівалентною сорбцією аніонів  $[\text{SO}_3\text{Na}]^-$ . Проте при підвищенні концентрації метабісульфіту натрію до 5 % та 10 % обмінна ємність аніоніту сягає 4000 мг-екв/дм<sup>3</sup> (при 5 %-них розчинах) та 5800 і 6700 мг-екв/дм<sup>3</sup> для 10 %-них розчинів (більші значення обмінної ємності для аніоніту в основній формі).

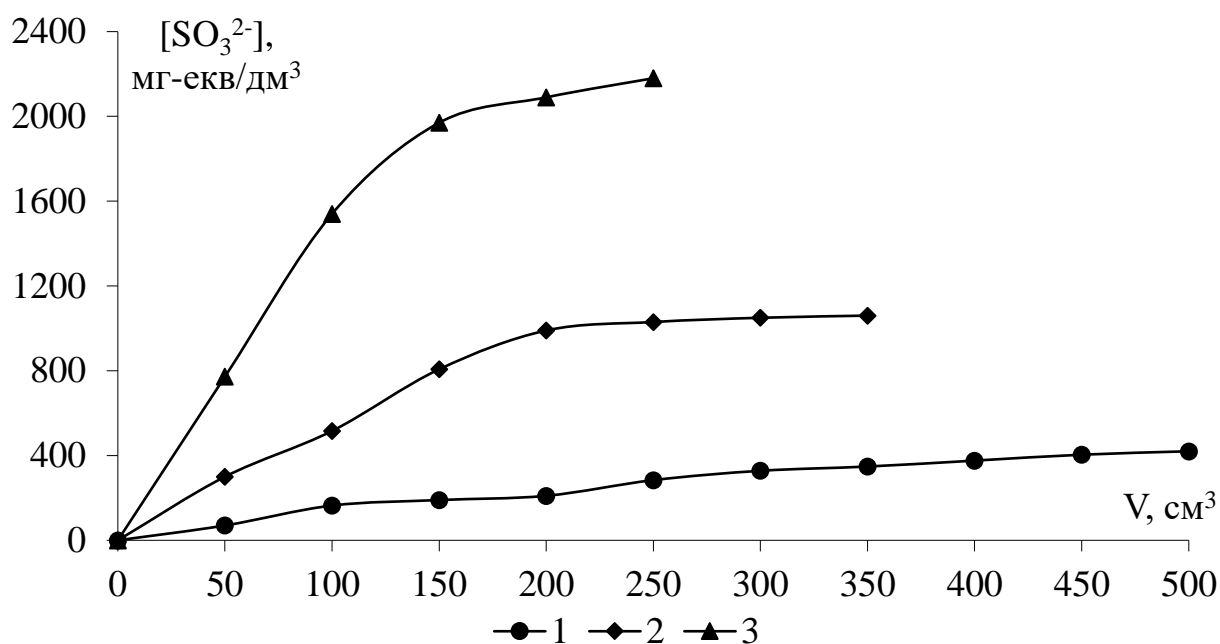


Рисунок 4.10 – Залежність концентрації сульфит-аніонів (1; 2; 3) від пропущеного об'єму розчину метабісульфіту натрію концентрацією, %: 2 (1); 5 (2); 10 (3), через аніоніт АВ-17-8 в  $\text{Cl}^-$ -формі ( $V_i=20 \text{ cm}^3$ ) ( $\text{ПОДС}_1=3515 \text{ мг-екв/дм}^3$ ;  $\text{ПОДС}_2=4167 \text{ мг-екв/дм}^3$ ;  $\text{ПОДС}_3=5870 \text{ мг-екв/дм}^3$ )

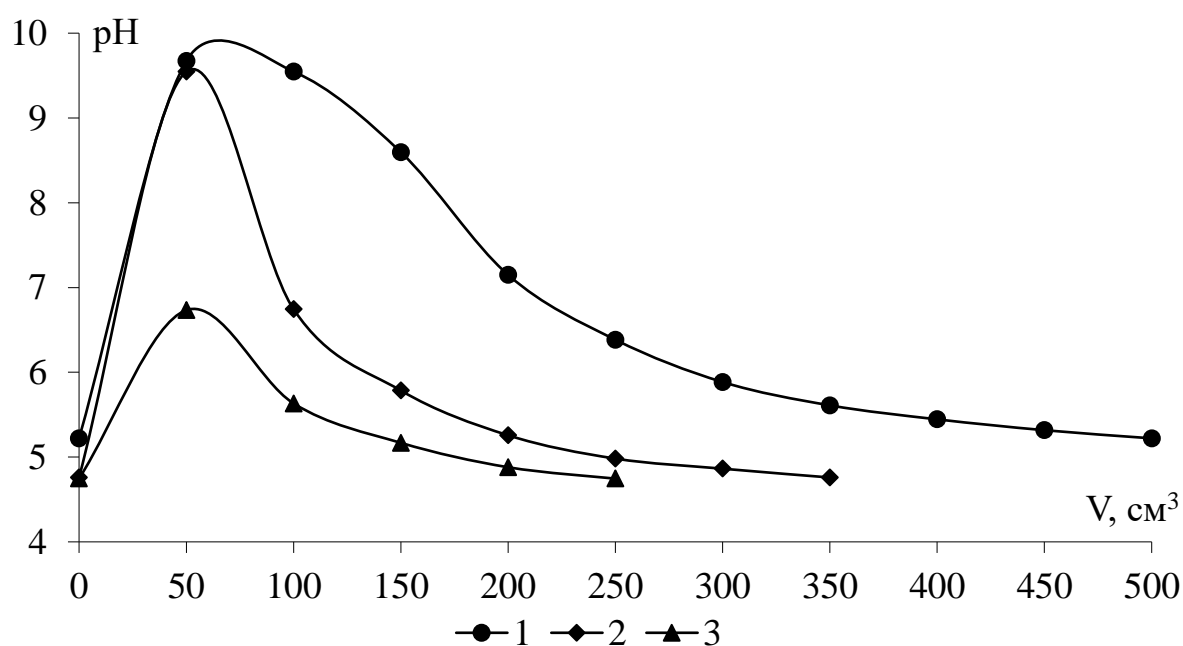


Рисунок 4.11 – Залежність рН середовища (1; 2; 3) від пропущеного об'єму розчину метабісульфіту натрію концентрацією, %: 2 (1); 5 (2); 10 (3) через аніоніт АВ-17-8 в  $\text{Cl}^-$ -формі ( $V_i=20 \text{ cm}^3$ )



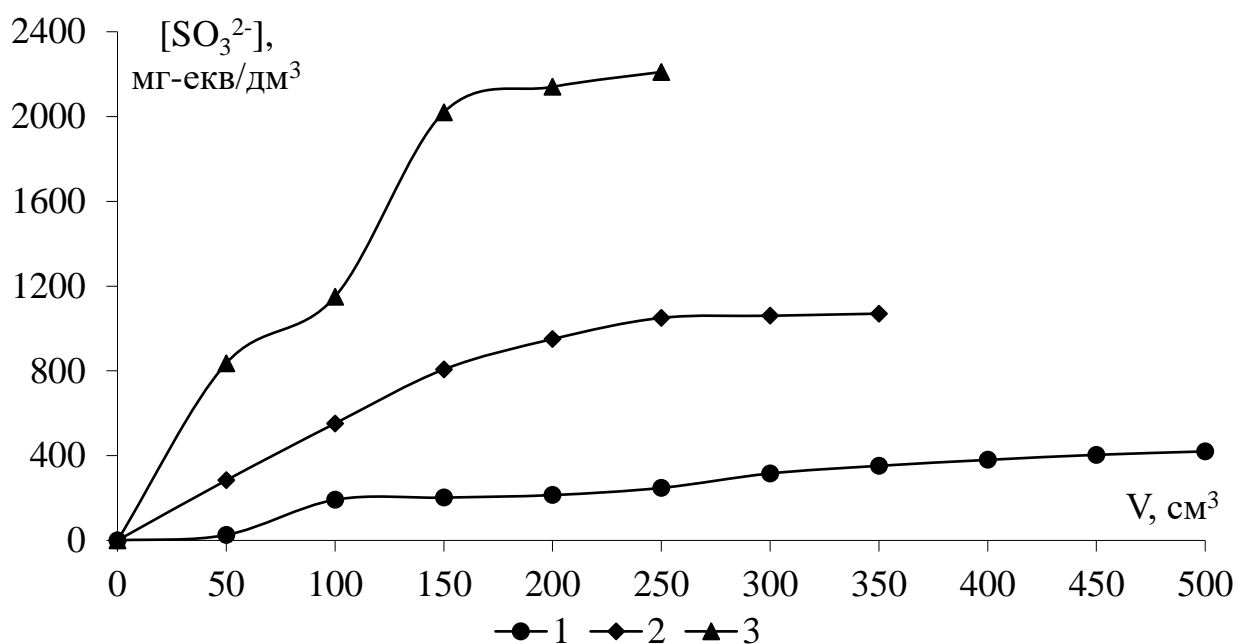


Рисунок 4.12 – Залежність концентрації сульфїт-аніонів (1; 2; 3) від пропущеного об'єму розчину метабісульфіту натрію концентрацією, %: 2 (1); 5 (2); 10 (3), через аніоніт АВ-17-8 в основній формі ( $V_i=20$  см<sup>3</sup>) (ПОДС<sub>1</sub>=3615 мг-екв/дм<sup>3</sup>; ПОДС<sub>2</sub>=4293 мг-екв/дм<sup>3</sup>; ПОДС<sub>3</sub>=6735 мг-екв/дм<sup>3</sup>)

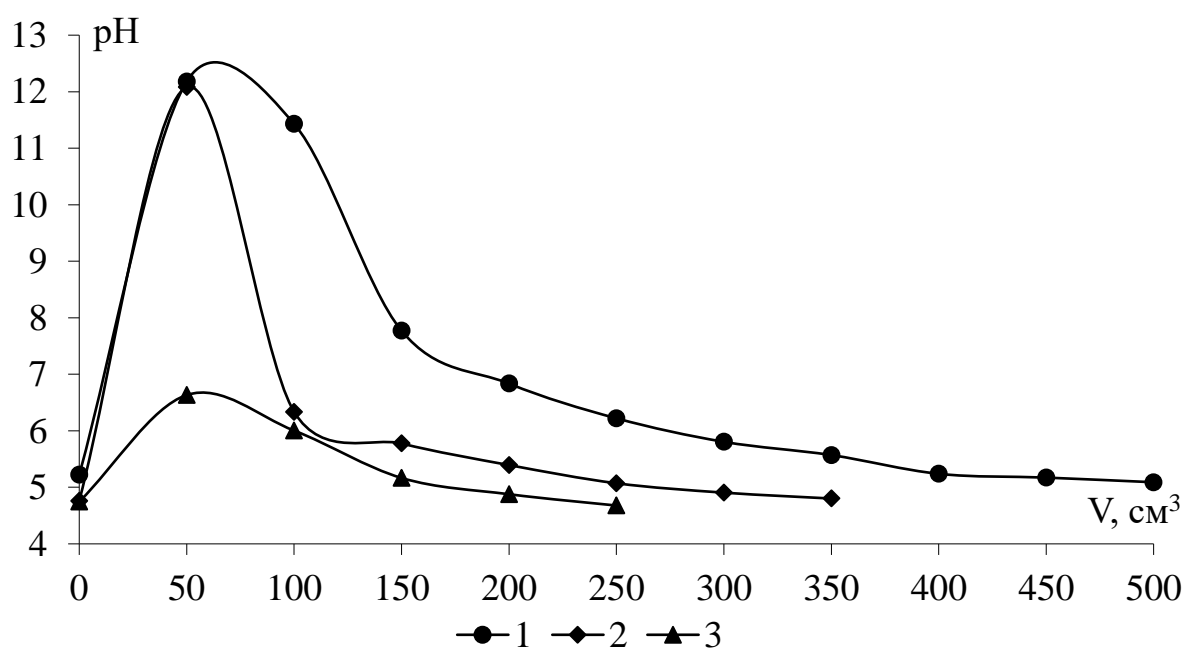


Рисунок 4.13 – Залежність рН середовища (1; 2; 3) від пропущеного об'єму розчину метабісульфіту натрію концентрацією, %: 2 (1); 5 (2); 10 (3) через аніоніт АВ-17-8 в основній формі ( $V_i=20$  см<sup>3</sup>)

Таку високу ємність аніоніту по сульфатах просто сорбцією аніона  $[\text{SO}_3\text{Na}]^-$  пояснити не можна. Очевидно, що в коцентованих розчинах цілком можлива сорбція і аніонів типу  $[\text{NaS}_2\text{O}_5]^-$ . Особливо із останніх проб регенераційного розчину, концентрація яких близька 10 % а рН становить 4,70–4,80.

Звичайно певна частина сульфит-аніонів може збиратись і в порах аніоніту без іонообмінних процесів. Для визначення цього впливу аніоніти після сорбції промивали дистильованою водою. Результати приведено на рисунках 4.14 та 4.15.

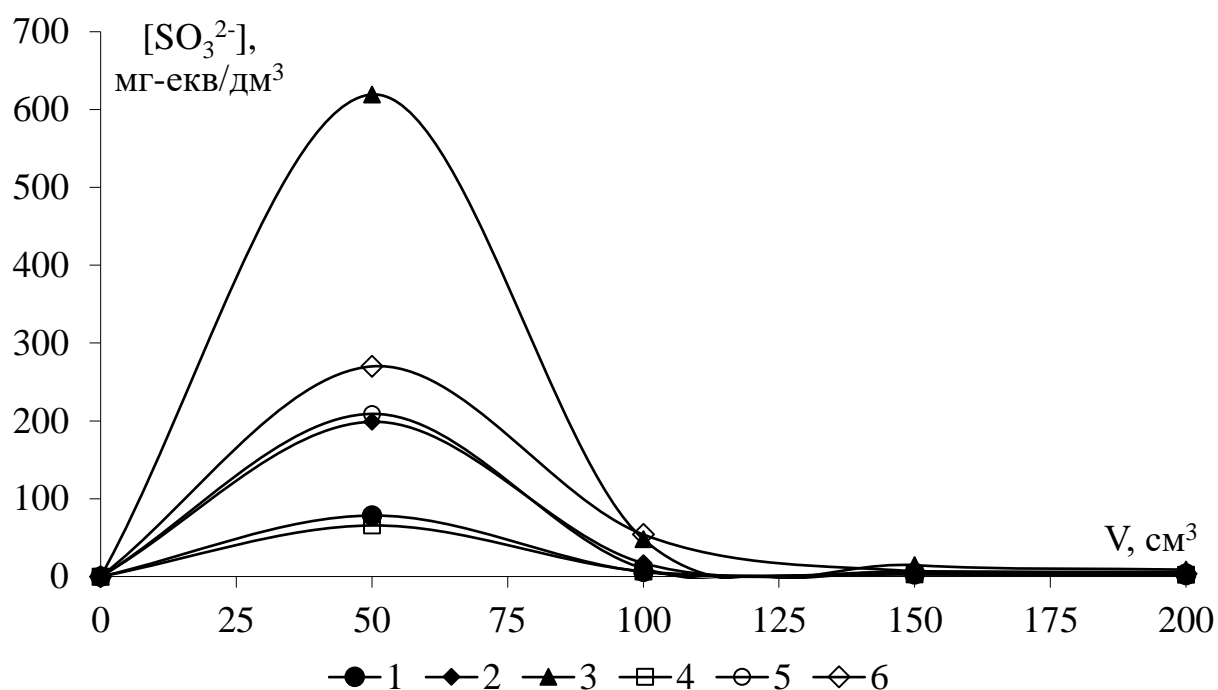


Рисунок 4.14 – Залежність концентрації сульфит-аніонів (1; 2; 3; 4; 5; 6) аніоніту АВ-17-8 в сульфитній формі при ємності іоніту по  $\text{SO}_3^{2-}$ -іонах, мг-екв/дм³: 3515 (1); 4167 (2); 5870 (3); 3615 (4); 4293 (5); 6735 (6)

Як видно з рисунків 4.14 та 4.15, концентрація сульфитів у промивних водах була тим вищою, чим вищою вона була у регенераційних розчинах. Скоріше за все, іони вимивались разом із регенераційним розчином, що знаходився у порах. Але ємність сорбенту визначали по зміні концентрації сульфитів у розчинах, що пройшли через іоніт. Тому, в цілому, це не виключає можливість сорбції аніонів  $[\text{NaS}_2\text{O}_5]^-$  при використанні метабісульфіту натрію.

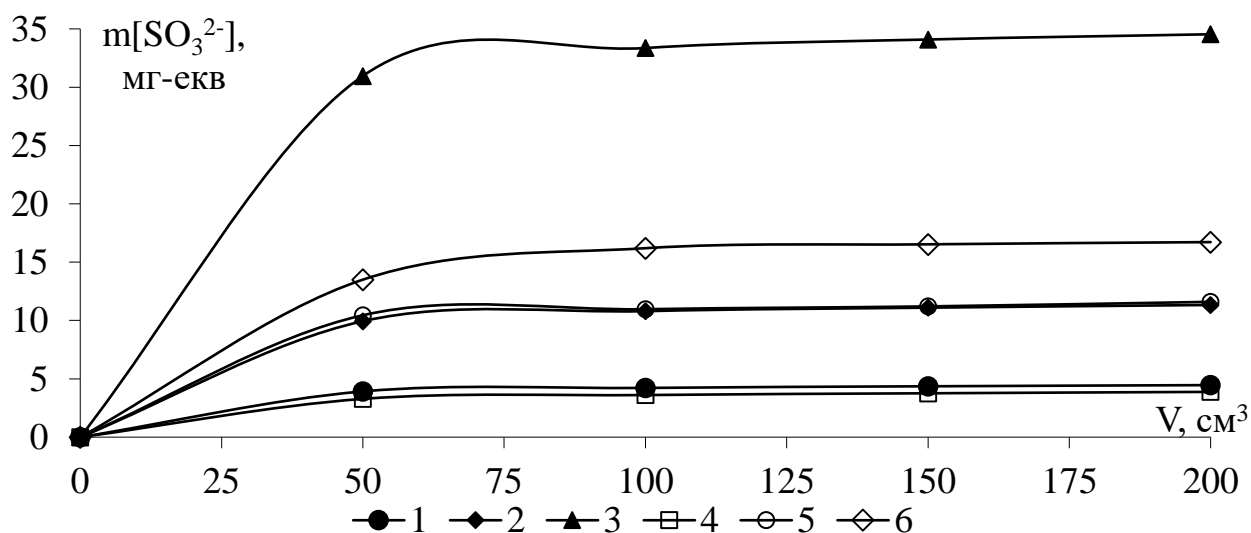


Рисунок 4.15 – Залежність кількості вимитих сульфат-іонів (1; 2; 3; 4; 5; 6) із аніоніту АВ-17-8 в сульфатній формі при ємності іоніту по  $\text{SO}_3^{2-}$ -іонах, мг-екв/дм³: 3515 (1); 4167 (2); 5870 (3); 3615 (4); 4293 (5); 6735 (6)

Для оцінки реальної відновлювальної здатності аніоніту різні його проби, об'ємом 20 см³, заливали розчином йоду фіксованої концентрації. Розчин перемішували протягом 24-х годин, а потім титрували надлишок йоду. В таблиці 4.3 приведені результати титрування та розрахунків.

Таблиця 4.3 – Залежність ВЗ аніоніту АВ-17-8 від його форми при модифікуванні метабісульфітом натрію, визначеного йодометрично

Концентрація метабісульфіту натрію, %	Відновлювальна здатність по відновленню $\text{I}_2$ , мг-екв/дм³	
	Форма аніоніту АВ-17-8	
	$\text{Cl}^-$	$\text{OH}^-$
2	3274	3524
5	3898	3918
10	4902	4920

Як видно із таблиці 4.3, в усіх випадках відмічено високі значення відновлювальної здатності модифікованих аніонітів. Значення близькі до отриманих величин повної обмінної ємності по сульфат-аніонах.

### 4.2.3 Оцінка впливу аніонів, розчинених у воді, на десорбцію сульфїт-аніонів із аніонітів

Як правило, для виробництва пари, в тому числі і для виробництва електроенергії, використовують повністю деіонізовану воду. Тому при знекисненні такої води десорбція сульфїт-аніонів практично не відбувається. В системах тепlopостачання використовують, як правило, натрійкатіоновану воду. Така вода, в залежності від джерела водопостачання, може містити певні кількості аніонів, насамперед хлориди і сульфати. Зазвичай хлориди та сульфати в таких випадках містяться у відносно невисоких концентраціях. Проте було важливо визначити, як вони впливають на ємність аніонітів по сульфїт-аніонах у вибраних діапазонах концентрацій. Результати по сорбції хлоридів та сульфатів на аніоніті АВ-17-8 в сульфїтній формі приведені на рисунку 4.16.

Як видно з рисунку 4.16, за низьких концентрацій хлоридів та сульфатів десорбція сульфїт-аніонів з іоніту не відбувається.

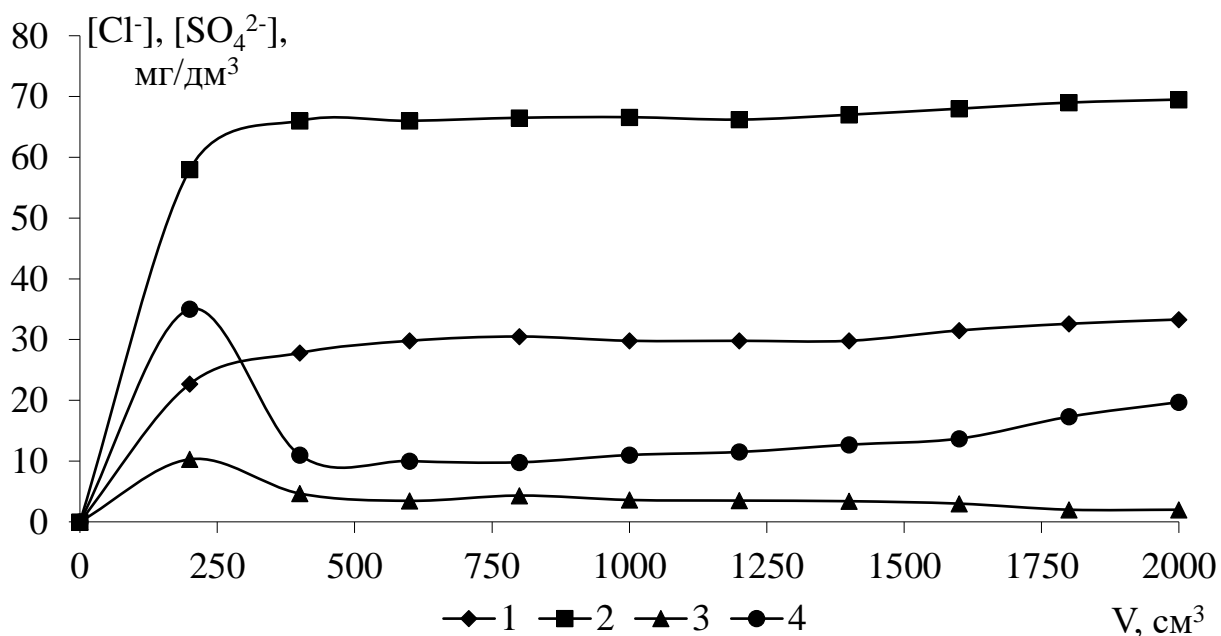


Рисунок 4.16 – Вплив об'єму пропущених розчинів NaCl (1,2) та Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3,4) з концентраціями, мг/дм<sup>3</sup>: 52,5 (1), 102,8 (2), 50,4 (3), 70 (4), через високоосновний аніоніт АВ-17-8 в сульфїтній формі з ємністю по сульфїтах 1957 мг-екв/дм<sup>3</sup> ( $V_i=20 \text{ см}^3$ ) на концентрацію хлоридів (1,2) та сульфатів (3,4)

Необхідно зазначити, що у відібраних пробах (рис. 4.16) відсутні сульфит-аніони. Це можна пояснити тим, що або сульфіти вимиваються в мізерній кількості і зразу ж окиснюються до сульфатів киснем, присутнім у воді, або не вимиваються зовсім.

Аналогічні дослідження проводили з використанням аніоніту Dowex Marathon WBA в сульфатній формі (рис. 4.17, 4.18).

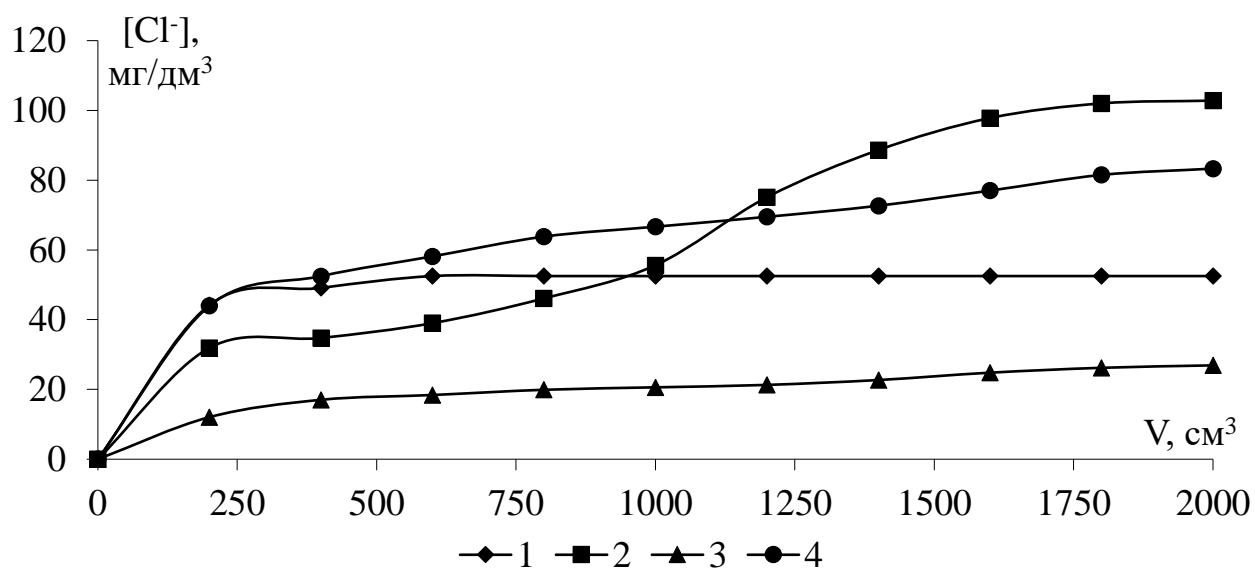


Рисунок 4.17 – Зміна концентрації хлорид-аніонів (1–4) із пропущеним об'ємом розчину NaCl концентрацією мг/дм³: 52,5 (1); 102,8 (2); 41,1 (3); 95,7 (4), через аніоніт Dowex Marathon WBA ( $V_i=20$  см³), з ємністю по сульфатах, мг-екв/дм³: 5070 (1), 4380 (2), 3428 (3), 3393 (4)

При вивченні процесів десорбції сульфит-аніонів використовували розчини хлориду натрію концентрацією 41,1–102,8 мг/дм³. На початковому етапі спостерігається незначна сорбція хлоридів при їх вихідних концентраціях 95,7 та 102,8 мг/дм³, що призводить до вимивання з аніоніту сульфит-аніонів. В подальшому сульфит-аніони з аніоніту не вимивались, не дивлячись на те, що були використані проби аніоніту з надеквівалентною сорбцією сульфит-аніонів.

Про сорбцію сульфатів на даному аніоніті в сульфатній формі можна судити з рис. 4.18. Не дивлячись на те, що сульфіти практично не вимивались з іоніту, відбувалась часткова сорбція сульфатів. В даному випадку, як і в разі

хлоридів, сульфіти в розчинах відсутні. Принаймні методом йодометрії їх визначити не вдалось.

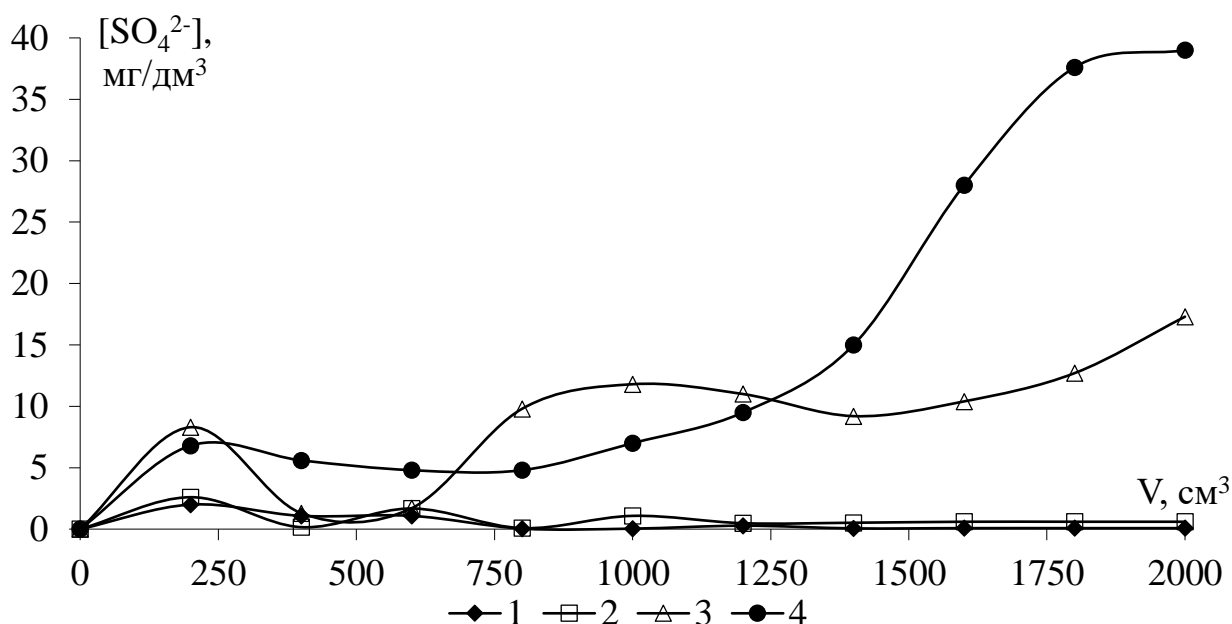


Рисунок 4.18 – Зміна концентрації сульфатів (1–4) із пропущеним об'ємом розчину сульфату натрію з концентрацією, мг/дм³: 31,4 (1); 48 (2); 28,3 (3); 68 (4), через низькоосновний аніоніт Dowex Marathon WBA ( $V_i=20$  см³), з ємністю по сульфатах, мг-екв/дм³: 4510 (1), 3355 (2), 2130 (3), 2398 (4)

Також було вивчено процеси сорбції сульфатів та хлоридів на низькоосновному аніоніті в сульфатній формі при обмінній ємності по сульфатах 330–550 мг-екв/дм³ (рис. 4.19).

На початку процесу (рис. 4.19) відбувалась часткова сорбція хлоридів та сульфатів. При цьому десорбція сульфатів не спостерігалась. Тому сорбцію сульфатів та хлоридів можна пояснити заповненням вакантної ємності аніоніту.

З наведених вище результатів досліджень можна зробити заключення, що редоксанти, отримані шляхом модифікування аніонітів за допомогою сульфатів, мають високу відновлювальну здатність та не призводять до вторинного забруднення води десорбованими речовинами.

Редоксити у сульфідній формі легко отримуються при обробці високоосновного аніоніту АВ-17-8 в різних формах розчинами сульфїту та метабісульфїту натрію. Обмінна ємність, в основному, визначається типом та концентрацією реагенту.

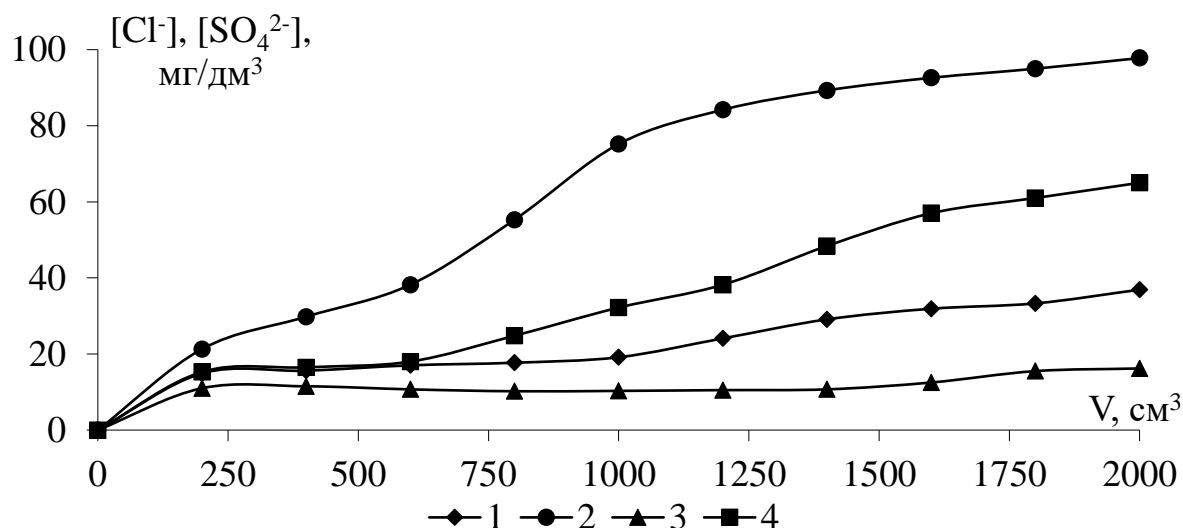


Рисунок 4.19 – Зміна концентрацій хлоридів (1,2), сульфатів (3,4) з об'ємом розчинів NaCl (1,2) та Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3,4) з початковими концентраціями, мг/дм<sup>3</sup>: 49,6 (1), 109,9 (2), 36,3 (3), 71 (4), профільтрованих через аніоніт Dowex Marathon WBA (V<sub>i</sub>=20 см<sup>3</sup>) в сульфідній формі при ємності по сульфїтах, мг-екв/дм<sup>3</sup>: 350 (1), 330 (2), 410 (3), 555 (4)

Низькоосновні аніоніти Dowex Marathon WBA та AMBERLITE IRA 96 в Cl<sup>-</sup>-формі характеризуються невеликою ємністю по сульфїт-аніонах у порівнянні з АВ-17-8. Для розчинів сульфїту натрію з початковими концентраціями в діапазоні 3–10 % ПОДС Dowex Marathon WBA становить 1025–1890 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а для AMBERLITE IRA 96 780–1700 мг-екв/дм<sup>3</sup> для об'єму іоніту 20 см<sup>3</sup>.

Невелику ємність даного редокситу можна пояснити незначним об'ємом іоніту, малим часом контакту з водою, так як ємність у значній мірі залежить від кінетичних чинників. З рисунку 4.7 також видно, що ємність іоніту залежить від концентраційного фактору.

Ємність іоніту AMBERLITE IRA 96 в разі використання  $\text{NaHSO}_3$  набагато більша в порівнянні з  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

В теплоенергетиці в циркуляційних системах опалення часто використовують воду, отриману шляхом  $\text{Na}^+$ -катіонування.

Як правило, в природних водах концентрації хлоридів та сульфатів незначні. Але при використанні мінералізованих вод концентрації даних аніонів можуть бути значними. За цих умов може відбуватися часткова десорбція сульфідів з модифікованого аніоніту, що призведе до зниження ресурсу його використання при знекисненні води.

Як видно з рисунку 4.16 (криві 1–4), спостерігається певне зниження вмісту хлорид- та сульфат-аніонів при фільтруванні через аніоніт в сульфідній формі. Головною причиною цього є вилучення даних аніонів з води за рахунок сорбції. Але сорбція могла відбуватися не за рахунок десорбції сульфідів, а за рахунок заповнення вакантної обмінної ємності аніоніту, яка не була вичерпана при його переведенні в  $\text{SO}_3^{2-}$ -форму. Тому при вилученні з води сульфатів та хлоридів можливо відбувається десорбція гідроксид аніонів.

Під час використання низькоосновного аніоніту Dowex Marathon WBA вимивання сульфід-аніонів помітне лише при концентрації хлоридів  $102,8 \text{ мг/дм}^3$ , що обумовлено надеквівалентною ємністю аніоніту по сульфатах ( $\approx 4380 \text{ мг-екв/дм}^3$ ).

При обробці редокситу в сульфідній формі розчинами сульфату натрію (рис. 4.18, криві 1, 2) ємність аніоніту по сульфатах була досить високою. Проте в досліді спостерігалась сорбція сульфатів без суттєвої десорбції сульфідів. Можливо в даному випадку відбувалось утворення комплексних аніонів типу  $[\text{SO}_3^{2-}\text{Na}^+\text{SO}_4^{2-}\text{Na}^+]^{2-}$ . Окисненням сульфідів у розчинах сорбцію сульфатів пояснити неможливо, тому що при окисненні сульфідів утворювались би сульфати, і тоді концентрація останніх не змінювалась би.

В цілому, по отриманих результатах можна сказати, що аніоніти в сульфідній формі, особливо при надеквівалентній сорбції останніх, досить чутливі



до наявності у воді інших аніонів – хлоридів та сульфатів. Тому модифіковані аніоніти краще застосовувати для обробки знесоленої води.

#### 4.3 Створення нових матеріалів для видалення кисню з води

В теплоенергетиці значна кількість води використовується як в установках по виробництву пари так і в системах тепlopостачання, де вода нагрівається у водогрійних котлах. Котли будь-якого типу є дорогими установками. Досвід їх експлуатації показує, що при використанні води, яка містить кисень, дані установки руйнуються від корозії протягом кількох років. Інколи термін їх експлуатації не перевищує 2–3 роки. Разом з тим в процесах хімічної обробки води при водопідготовці, при знаходженні у проміжних резервуарах вода швидко насичується киснем. Тому проблема знекиснення води стоїть досить гостро. Витрата води на різні водогрійні або парові котли різна і може змінюватись від кількох м<sup>3</sup> на годину до кількох сотень м<sup>3</sup> на годину. При цьому навантаження на установку по знекисненню води зростає із підвищенням концентрації кисню у воді. Очевидно, що будь-який варіант попереднього знекиснення води викликає інтерес. Проте термічна деаерація є досить дорогим задоволенням. Більш цікавими є підходи основані на створенні установок по знекисненню води з використанням недорогого завантаження, яке не потребує суттєвих витрат на регенерацію.

В даній роботі було створено фільтрувальне завантаження, до складу якого входили відходи заліза. При цьому, основними складовими були елементи, що містили неокиснене залізо та його гідроксиди.

Специфікою процесів знекиснення води є те, що їх можна проводити лише в динамічних умовах. При контакті води з повітрям вона одразу змішується з повітрям, і концентрація розчиненого кисню за кімнатної температури одразу зростає до 7–10 мг/дм<sup>3</sup>. Тому дослідження проводили в динамічних умовах. Воду пропускали через залізовмісний композит. На виході із колонки у воді

визначали реакцію середовища, концентрацію кисню, концентрацію заліза, а за необхідності жорсткість води.

На першому етапі досліджень використовували водопровідну воду м. Києва, яку пропускали через колонку, завантажену редокситом на основі відновлених сполук залізомістких композитів. Протягом досліджень вимірювали вміст кисню до та після експерименту, вміст загального заліза та загальну жорсткість води. Результати знекиснення водопровідної води з редокситом МЗ наведено на рисунку 4.20.

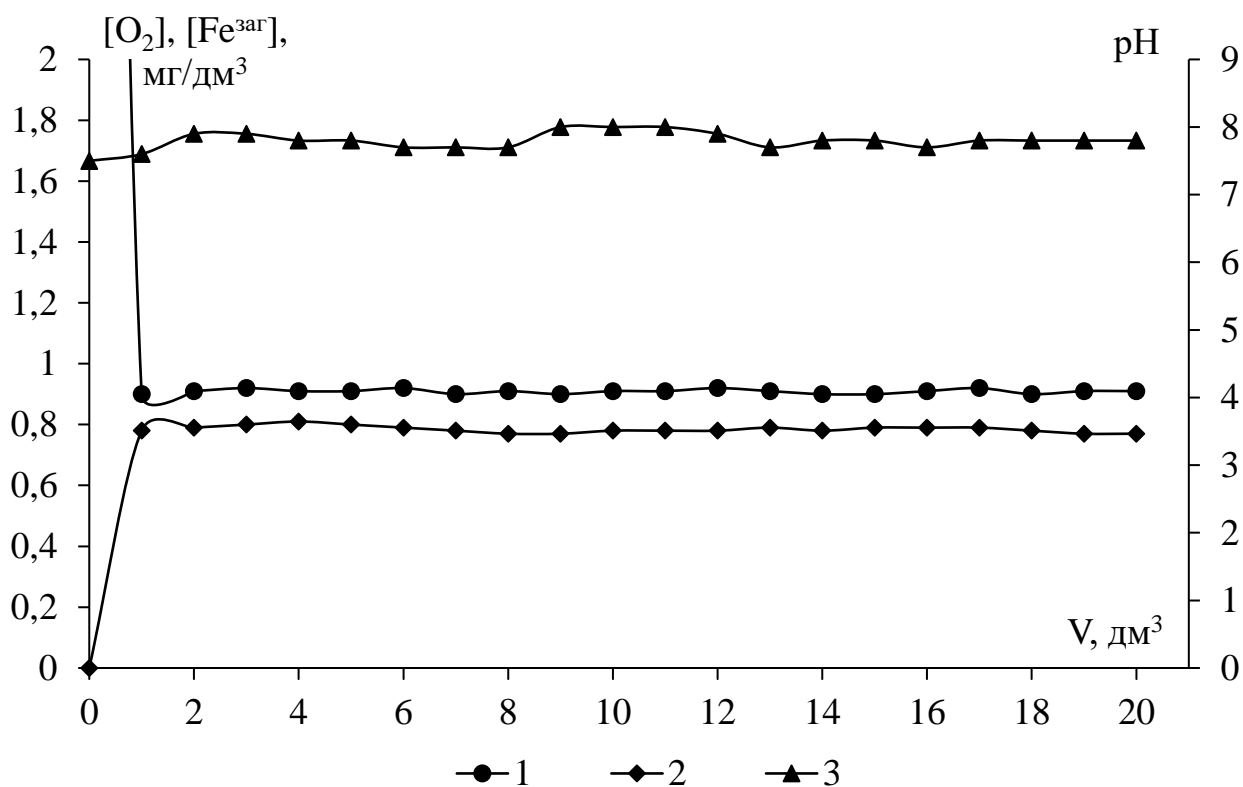


Рисунок 4.20 – Залежність концентрації розчиненого кисню (1), заліза (2) та рН середовища (3) від об'єму пропущеної водопровідної води через редоксит МЗ (рН = 7,5;  $[O_2] = 8,05$  мг/дм³;  $J_{\text{заг}} = 4,6$  мг-екв/дм³). Швидкість фільтрування 2,12 м/год

Як видно з приведенного рисунку 4.20, при пропусканні води через редоксит МЗ відбувається відновлення кисню за рахунок взаємодії із залізом (реакції 4.15 та 4.16):



У результаті контакту розчиненого у воді кисню та металу концентрація кисню зменшується приблизно в 8,5 разів (з 8,05 до 0,91 мг/дм<sup>3</sup>). Проте при такому способі знекиснення вода додатково забруднюється іонами заліза, середній вміст яких дорівнює 0,78 мг/дм<sup>3</sup>, а жорсткість води залишається на початковому рівні ( $\text{Ж}_{\text{заг}}=4,6$  мг-екв/дм<sup>3</sup>).

З метою запобігання вторинному забрудненню іонами заліза воду після фільтрування через редоксит МЗ при її знекисненні пропускали через сильно-кислотний катіоніт КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі. У відібраних пробах води ( $V=1$  дм<sup>3</sup>) визначали вміст кисню, іонів заліза, реакцію середовища та загальну жорсткість. Результати знекиснення водопровідної води при послідовній обробці редокситом МЗ та катіонітом КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі наведено на рисунку 4.21.

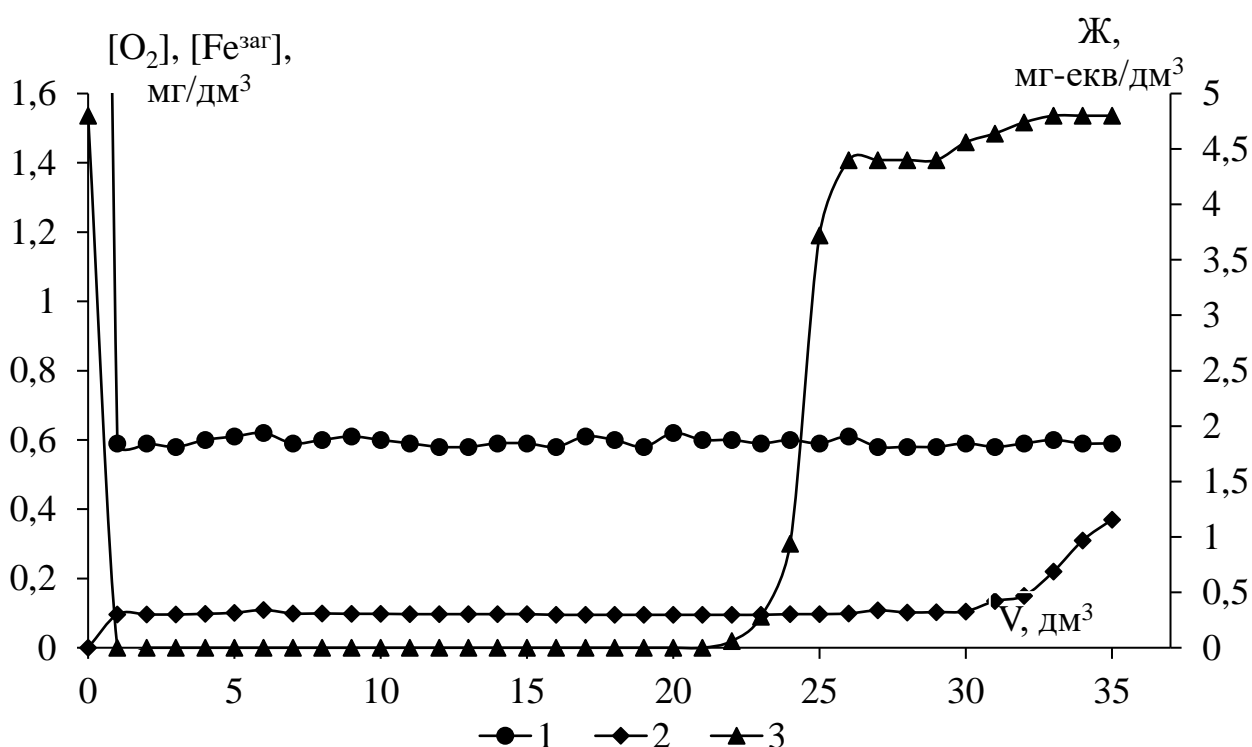


Рисунок 4.21 – Залежність концентрації розчиненого кисню (1), заліза (2) та жорсткості води (3) від об'єму пропущеної водопровідної води через редоксит МЗ та катіоніт КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі ( $\text{pH}=7,786$ ;  $[\text{O}_2]=9,23$  мг/дм<sup>3</sup>;  $\text{Ж}_{\text{заг}}=4,8$  мг-екв/дм<sup>3</sup>). Швидкість фільтрування 2,12 м/год

При застосуванні двоступеневої системи стабілізаційної обробки спостерігається зменшення концентрації розчиненого кисню з 8,05 до 0,59 мг/дм<sup>3</sup>. За рахунок іонного обміну на катіоніті забезпечується видалення з води вторинного забруднювача – заліза. При цьому концентрація заліза зменшується з 0,78 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup>. Крім того, у результаті двохстадійної обробки жорсткість води зменшується до нуля з подальшим її зростанням вихідних значень через вичерпування ємності іоніту.

Слід відмітити, що підвищення ефективності видалення кисню відбувається за рахунок його зв'язування при взаємодії з катіонами заліза (II), що сорбувались на катіоніті.

По мірі насичення катіоніту іонами кальцію, його ефективність по сорбції іонів заліза падає. Тому при вичерпуванні ємності іоніту за іонами Ca<sup>2+</sup> в розчині спостерігається зростання концентрації іонів заліза. При цьому до певної міри знижується рН середовища (рис. 4.22), що призводить і до зниження ефективності зв'язування кисню сорбованими іонами заліза. Після регенерації катіоніту розчином хлориду натрію його активність підвищується і він забезпечує ефективність по видаленню заліза на рівні, представленому на рисунку 4.21.

Зазвичай в системах теплопостачання та при подачі води на водогрійні та парові котли використовують пом'якшену (натрій-катіоновану) або знесолену воду. Тому в роботі використовували натрій-катіоновану воду. Тобто проводили трьохстадійну обробку води: пом'якшення води на катіоніті КУ-2-8, знекиснення води за допомогою редокситу МЗ, видалення іонів заліза на послідовному Na-катіонуванні. У відібраних пробах (кожен 1 дм<sup>3</sup>) визначали вміст у воді кисню, заліза та реакцію середовища. Результати знекиснення Na<sup>+</sup>-катіонованої води редокситом МЗ з подальшим пропусканням через катіоніт КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі наведено на рисунку 4.23.

У результаті знекиснення натрій-катіонованої води, в якій концентрація іонів жорсткості знаходиться на нульовому рівні, концентрація розчиненого кисню становить 0,39 мг/дм<sup>3</sup> (швидкість фільтрування 2,12 м/год), концентрація залишкового заліза в середньому сягає 0,06 мг/дм<sup>3</sup>.

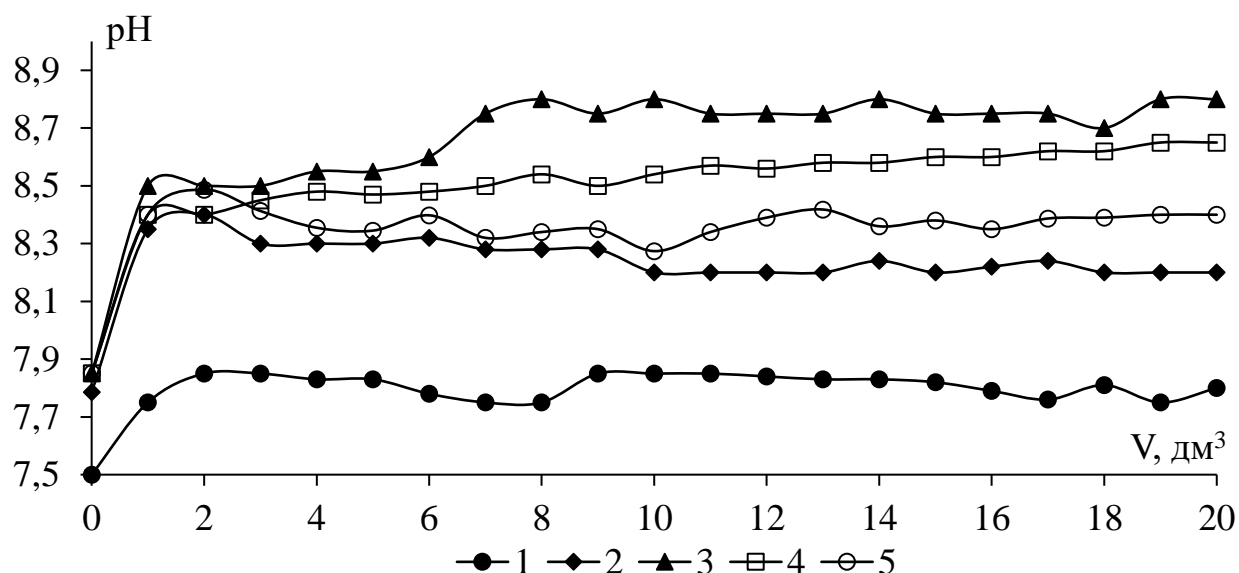


Рисунок 4.22 – Залежність рН від об'єму пропущеної водопровідної (1, 2) та  $\text{Na}^+$ -катионованої води (3; 4; 5) через редоксит МЗ (1) та катіоніт КУ-2-8 в  $\text{Na}^+$ -формі (2; 3; 4; 5) при різних швидкостях фільтрування, м/год: 2,12 (1; 2; 3); 6,36 (4); 10,6 (5)

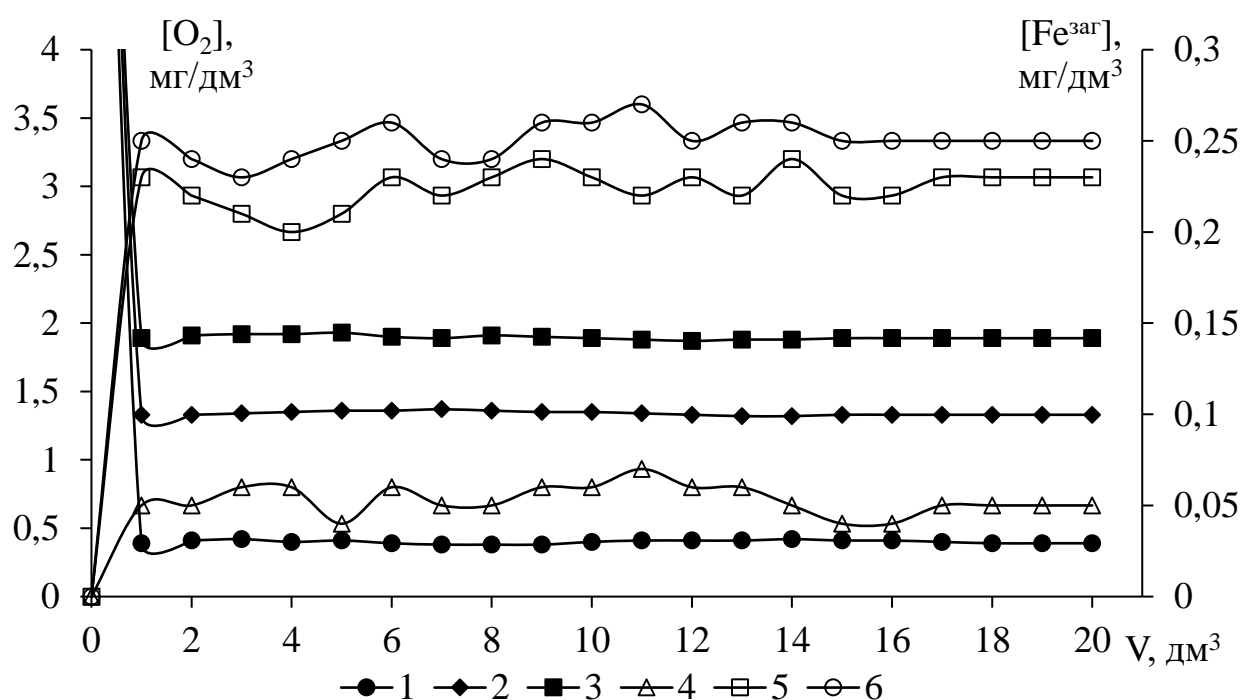


Рисунок 4.23 – Залежність концентрації розчиненого кисню (1; 2; 3) та заліза (4; 5; 6) від об'єму пропущеної  $\text{Na}^+$ -катионованої води ( $[\text{O}_2]=9,74 \text{ мг/дм}^3$ ;  $\text{pH}=7,851$ ) через редоксит МЗ та катіоніт КУ-2-8 в  $\text{Na}^+$ -формі при різних швидкостях фільтрування, м/год: 2,12 (1; 4); 6,36 (2; 5); 10,6 (3; 6)

Слід відмітити, що роздільне видалення катіонів, таких як іони жорсткості та заліза, з іонітів дозволяє отримувати окремі відпрацьовані регенераційні розчини, які легко буде переробляти.

Так як процес знекиснення води відбувається у результаті хімічної реакції – окиснення сполук заліза, то доцільно було провести дослідження по визначенню залежності ефективності знекиснення води від швидкості фільтрування через завантаження. Швидкість фільтрування варіювала від 2,12 до 10,6 м/год. У відібраних пробах визначали вміст кисню, заліза та реакцію середовища. Результати дослідження наведено на рисунках 4.22, 4.23 та 4.24.

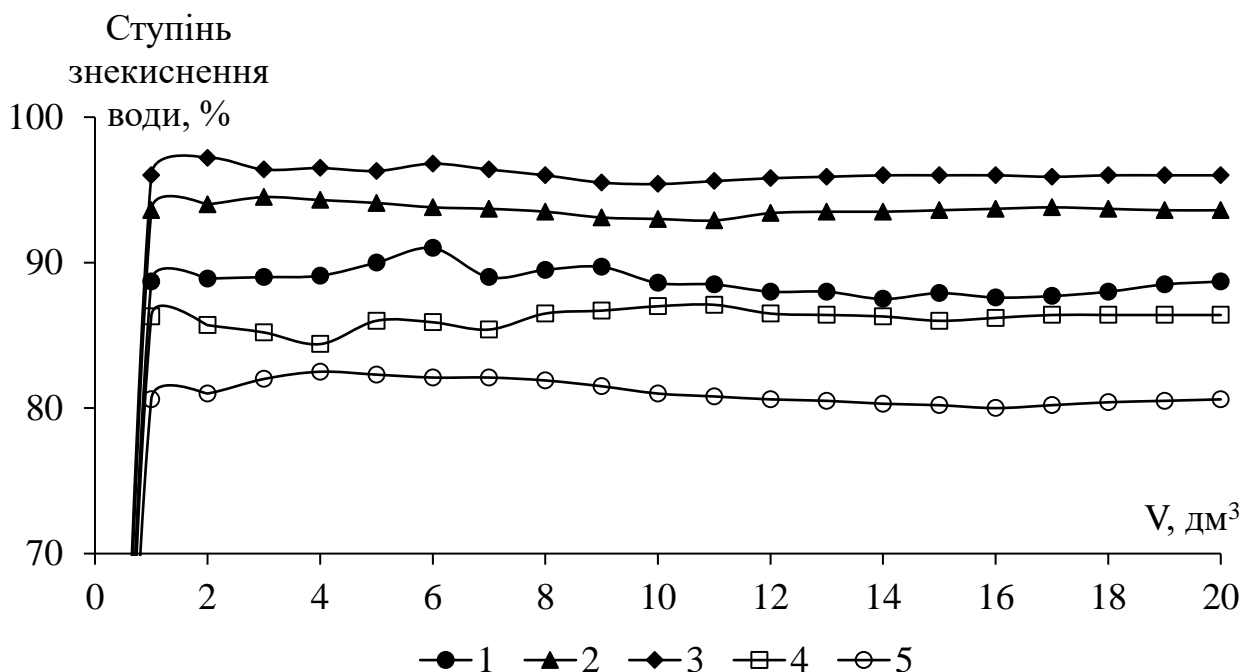


Рисунок 4.24 – Залежність ступеню знекиснення води від об'єму пропущеної водопровідної (1; 2) та  $\text{Na}^+$ - катіонованої (3; 4; 5) води через редоксит МЗ та катіоніт КУ-2-8 в  $\text{Na}^+$ -формі (2; 3; 4; 5) при швидкостях фільтрування, м/год: 2,12 (1; 2; 3); 6,36 (4); 10,6 (5); рН: 7,500 (1; 2); 7,851 (3; 4; 5);  $[\text{O}_2]$ ,  $\text{мг/дм}^3$ : 8,05 (1); 9,23 (2); 9,74 (3; 4; 5)

Як слід було очікувати, швидкість фільтрування суттєво впливає на ефективність знекиснення та вилучення вторинного забруднювача – іонів заліза, з води. Дані дослідження показали зворотню лінійну залежність ефективності ви-

далення сполук від швидкості фільтрування. При підвищенні швидкості фільтрування в 2,5–3 рази вміст кисню зростає в 2,5–3 рази (збільшується з 0,39 до 1,39 мг/дм<sup>3</sup>), а при більшому підвищенні швидкості фільтрування до 10,6 м/год вміст кисню зростає майже в 5 разів (з 0,39 до 1,89 мг/дм<sup>3</sup>). Така ж тенденція спостерігається і для процесів вилучення іонів заліза. Вміст заліза хоча і незначний, але також підвищується зі збільшенням швидкості фільтрування з 0,06 мг/дм<sup>3</sup> при  $V_{\text{фільт}}=2,12$  м/год до 0,25 мг/дм<sup>3</sup> при  $V_{\text{фільт}}=10,6$  м/год.

В цілому можна сказати, що застосування редокситу з модифікованих сполук заліза забезпечує досить ефективне видалення кисню із води.

При обробці водопровідної води на редокситі МЗ було досягнуто ступеню знекиснення води на рівні 87–90 % при швидкості фільтрування 2,12 м/год при об'ємі завантаження 50 см<sup>3</sup>. Звичайно при такому об'ємі завантаження час контакту води з сорбентом дуже малий, щоб забезпечити повне зв'язування кисню. Однак, уже при застосуванні натрій-катіонного фільтру ступінь знекиснення води зріс до 93–94 % при практично повному вилученні заліза з води, а при використанні натрій-катионованої води та двохстадійного фільтрування ступінь знекиснення води сягав 97 %. Очевидно, що при збільшенні об'єму завантаження редокситу можна досягти повного знекиснення води.

Те, що при підвищенні швидкості фільтрування, ефективність знекиснення води зменшується, лише підтверджує той факт, що за сталої швидкості взаємодії редокситу з киснем, ступінь зв'язування знижується при зменшенні часу контакту з сорбентом. Цей параметр можна змінити за рахунок збільшення об'єму завантаження редокситу. Тому в подальших дослідженнях будуть визначені оптимальні співвідношення між об'ємом завантаження редокситу, діаметром фільтра та висотою шару редокситу при вибраних швидкостях фільтрування.

#### 4.4 Математичний опис процесів знекиснення води із застосуванням залізовмісного редокситу МЗ та катіоніту КУ-2-8 в $\text{Na}^+$ -формі при різних швидкостях фільтрування

При використанні водоциркуляційних систем однією з основних проблем є вміст у воді розчиненого кисню, що викликає корозію металу. Це в свою чергу призводить до значних економічних затрат. Метод вилучення кисню за допомогою редокситів дозволяє повністю вилучати іони кисню із води без її вторинного забруднення. Для його впровадження у технології кондиціонування води доцільно встановити залежність між основними параметрами процесу.

В даному розділі було розглянуто можливість застосування двоступеневого процесу знекиснення води, який включає в себе видалення розчиненого кисню із води з допомогою редокситу МЗ на першій стадії та вилучення іонів заліза з води із використанням катіоніту в  $\text{Na}^+$ -формі на другій стадії. Єдиним недоліком при використанні редокситу МЗ є підвищений вміст іонів заліза. Використовуючи метод повного факторного експерименту, отримали рівняння регресії, котре дозволяє встановити зв'язок між швидкістю фільтрування води і залишковими концентраціями кисню та заліза загального.

Як показали дослідження, основними факторами, що визначають ефективність видалення речовин з води, є об'єм пропущеного розчину та швидкість фільтрування. Основні фактори та діапазони їх зміни приведені в таблиці 4.4.

За основу математичної моделі було вибрано ПФП 2<sup>2</sup>. План-матриця та результати експериментів приведені в таблиці 4.5.

Таблиця 4.4 – Досліджувані фактори та рівні їх варіювання

Досліджувані фактори	Нижній рівень	Верхній рівень
Об'єм фільтрату, $X_1$ , $\text{дм}^3$	0	20
Швидкість фільтрування, $X_2$ , м/год	2,12	10,6
Концентрація кисню у воді, $Y_1$ , $\text{мг/дм}^3$	9,74	1,89
Концентрація заліза у воді, $Y_2$ , $\text{мг/дм}^3$	0	0,25



В результаті відповідних розрахунків отримано рівняння регресії і після заміни в отриманих рівняннях кодованих значень натуральними, отримуємо наступні рівняння регресії ( 4.15–4.16):

$$Y_1 = 1,665234 - 0,1115671 \cdot V + 0,1679582 \cdot W \quad (4.15)$$

$$Y_2 = 0,0042641 - 0,0023593 \cdot V + 0,0221249 \cdot W \quad (4.16)$$

Таблиця 4.5 – План-матриця ПФП 2<sup>2</sup> і результати дослідження по знекисненню води

№ п/п	Кодовані значення факторів		Натуральні значення факторів		Значення параметра оцінки	
					Концентрація кисню у воді, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація заліза у воді, мг/дм <sup>3</sup>
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	V, дм <sup>3</sup>	W, м/год	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
1	+1	+1	0	2,12	9,74	0
2	-1	-1	20	10,6	1,89	0,25
3	-1	+1	20	2,12	0,39	0,05
4	+1	-1	0	10,6	9,74	0

На основі отриманих рівнянь може бути розрахована залишкова кількість розчиненого у воді кисню та залишкова кількість заліза у воді після двохступеневої обробки води із застосуванням редокситу МЗ та катіоніту КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі для будь-яких умов, обмежених вихідними границями при отриманні рівняння регресії. Отримані залежності представлені на рисунках 4.25 та 4.26 у вигляді площин, на яких лежать рішення приведених рівнянь.

На представлених рисунках 4.25 та 4.26, при збільшенні швидкості фільтрування залишкова концентрація розчиненого у воді кисню та залишкова кількість заліза зростає.

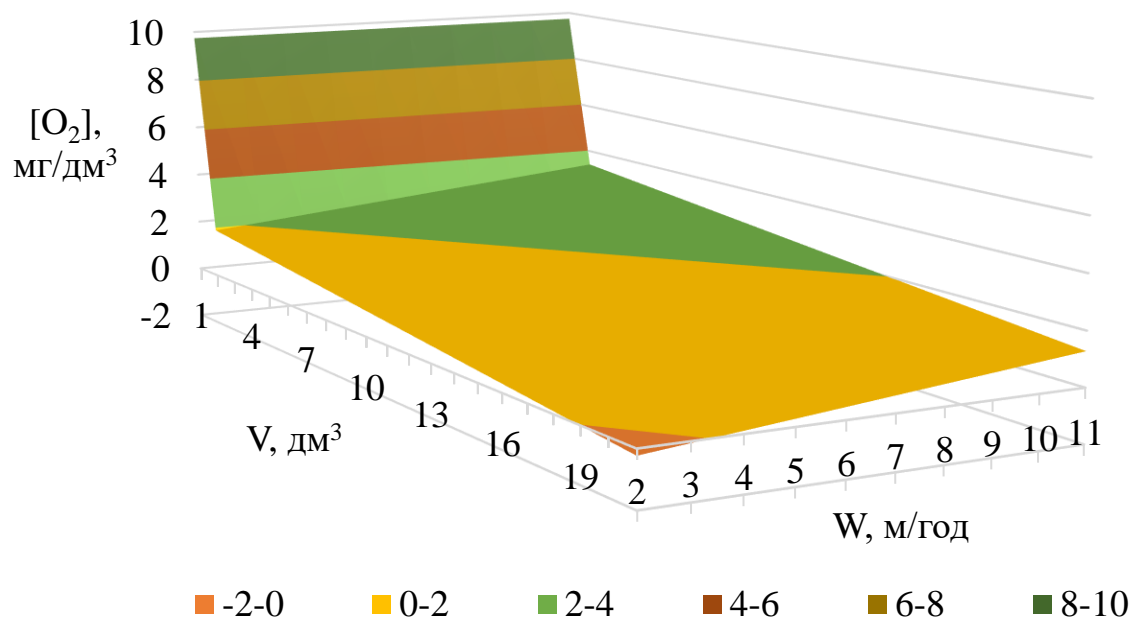


Рисунок 4.25 – Графічне відображення результатів ПФП 2<sup>2</sup> при знекисненні води із застосуванням залізовмісного редокситу МЗ та катіоніту КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі при різних швидкостях фільтрування

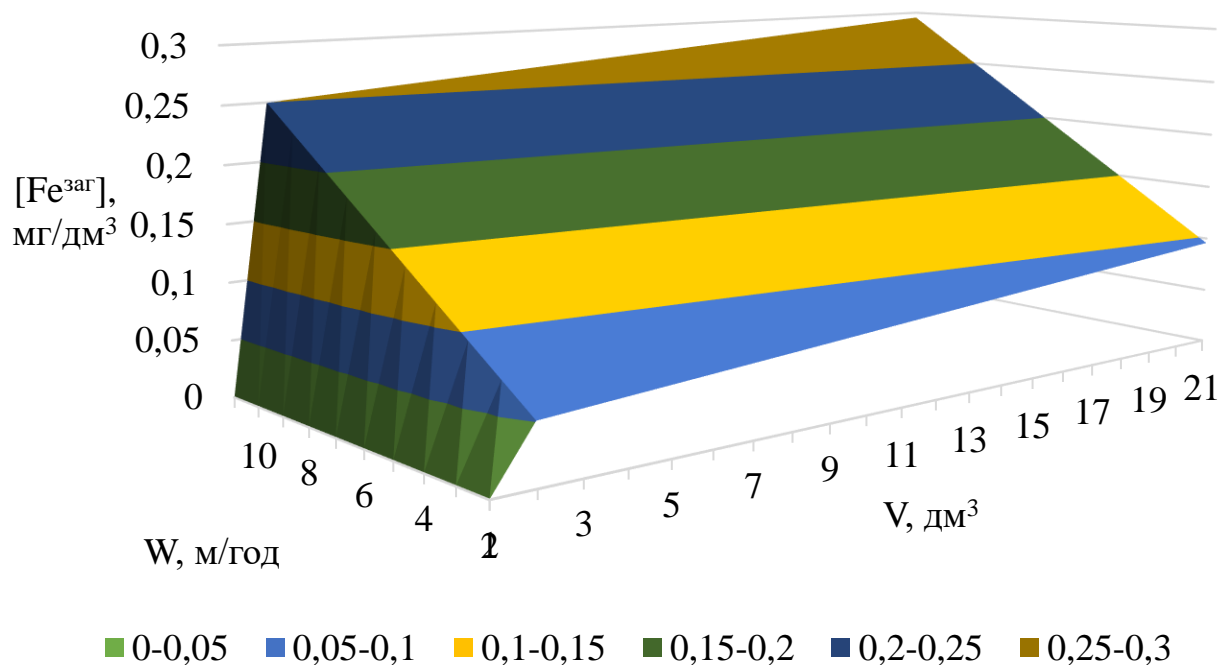


Рисунок 4.26 – Графічне відображення результатів ПФП 2<sup>2</sup> при знекисненні води із застосуванням залізовмісного редокситу МЗ та катіоніту КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі при різних швидкостях фільтрування

Як показує аналіз представлених графіків, експериментальні точки, використані при розрахунку рівняння регресії, знаходяться на побудованих площинах рішень, що свідчить про адекватність використаного рівняння.

#### 4.5 Комплексна технологія знекиснення води

Технологія знекиснення води, принципова схема якої представлена на рисунку 4.27, базується на застосуванні фільтрувального завантаження, до складу якого входить неокиснене залізо, що дозволяє знизити концентрацію розчиненого кисню, та іонообмінного очищення води, яке забезпечує додаткове зниження концентрації кисню і видалення іонів заліза. В основу технології покладено результати, описані в даному розділі.

Знекиснення попередньо пом'якшеної води, що надходить з резервуару (1), забезпечується при її фільтруванні на установці попередньої деаерації (3), яка завантажена залізовмісним редокситом МЗ. Результатом фільтрування є суттєве зниження концентрації розчиненого кисню з 9–10 мг/дм<sup>3</sup> до 0,9 мг/дм<sup>3</sup> та підвищення концентрації іонів заліза до 1,7 мг/дм<sup>3</sup>. Тому на першій стадії катіонування (4) застосовується сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі для видалення з води іонів заліза та додаткового знекиснення води (реакції 4.2, 4.3). В процесі катіонування залишкова концентрація розчиненого у воді кисню знижується до 0,3–0,4 мг/дм<sup>3</sup>, а концентрація іонів заліза зменшується до 0,04–0,05 мг/дм<sup>3</sup>. Для досягнення нульових значень концентрації кисню у воді використовується стадія аніонування (9) із застосуванням високоосновного аніоніту АВ-17-8 в сульфатній формі. В разі підготовки води для виробництва пари застосовується фільтр змішаної дії (12) з метою отримання повністю знесоленої води. Після проходження всіх стадій фільтрування вода одразу подається на енергетичну установку.

Фільтр із залізовмісним матеріалом не потребує регенерації. Проте періодично потребує промивку для видалення продуктів окиснення заліза. У відстійник (17) подаються промивні води з редокс-фільтру і води після спущення з

іонообмінних фільтрів. Осад з відстійника направляється на шламосховище (18), і після зневоднення на фільтр-пресі (19) направляється на переробку та захоронення.

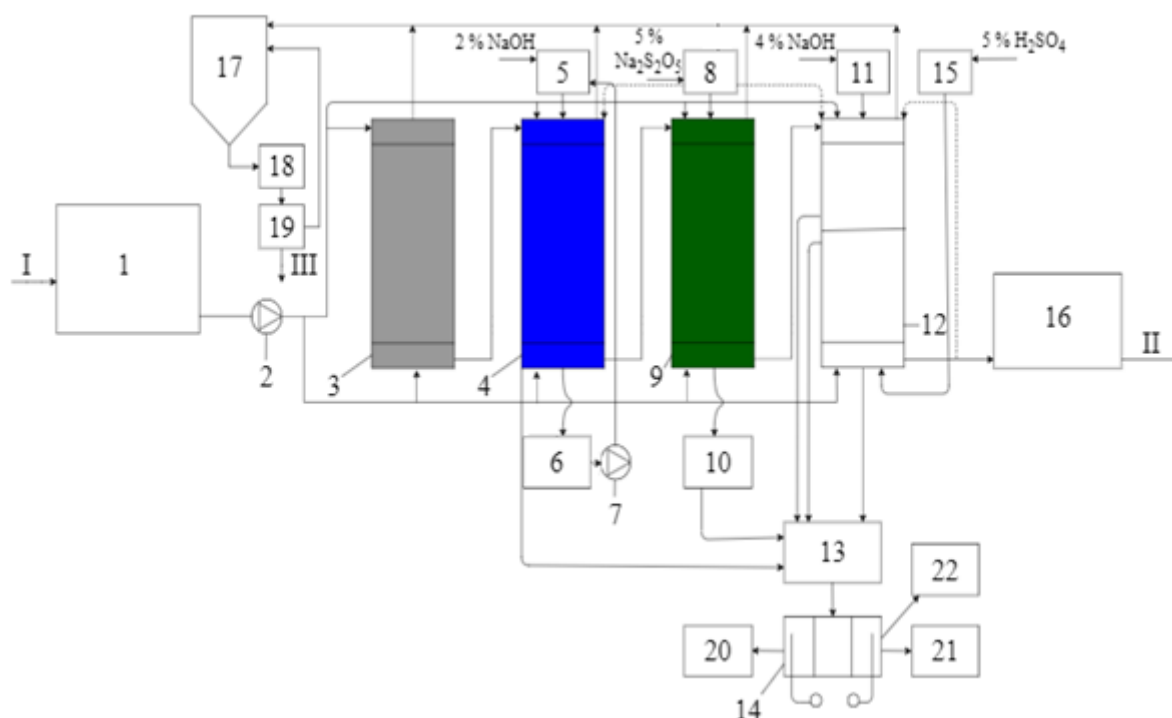


Рисунок 4.27 – Принципова технологічна схема установки знекиснення води для виробництва пари та мереж тепlopостачання: 1 – резервуар знесоленої (пом'якшеної) води; 2, 7 – насоси; 3 – установка попередньої деаерації; 4 – катіонообмінний фільтр; 5, 11 – витратні баки розчину лугу; 6, 10 – резервуари прийому регенераційних розчинів; 8 – витратний бак розчину метабісульфіту натрію; 9 – аніонообмінний фільтр; 12 – фільтр змішаної дії; 13 – нейтралізатор; 14 – електролізер; 15 – витратний бак розчину сірчаної кислоти; 16 – енергетична установка; 17 – відстійник; 18 – шламосховище; 19 – фільтр-прес; 20 – резервуар розчину лугу; 21 – резервуар розчину сірчаної кислоти; 22 – поглинач активного хлору; I – подача знесоленої пом'якшеної води; II – подача водяної пари (гарячої води); III – осад на захоронення

Катіонообмінний фільтр КУ-2-8, на якому сорбуються іони заліза, регенерується 2 % розчином лугу з витратного баку (5). Високоосновний аніоніт, на якому відбувається остаточне знекинення води, переводиться у сульфатну форму 5 % розчином метабісульфіту натрію, який надходить до фільтру з витратного баку (8). Фільтр змішаної дії регенерується 4 % розчином лугу та 5 % розчином сірчаної кислоти, які подаються з відповідних витратних баків (11 та 15) у протиточному режимі.

Відпрацьовані регенераційні розчини збираються відповідно в резервуари (6) та (10), потім подаються в нейтралізатор (13), куди також надходять відпрацьовані регенераційні розчини з фільтру змішаної дії та промивні води з усіх іонообмінних фільтрів. Далі в трикамерному електролізері (14) проводиться електроліз розчину. В катодній камері, відділеній від робочої зони мембраною МК-40, накопичується розчин лугу, який потім застосовується для регенерації катіонообмінного фільтру та аніонообмінної смоли фільтра змішаної дії. В анодній камері, відділеній від робочої зони мембраною МА-41, накопичується сірчана кислота, і виділяється активний хлор. Кислота використовується для регенерації катіонообмінної смоли фільтра змішаної дії, а активний хлор поглинається розчином лугу з отриманням гіпохлориту натрію.

Отже, представлена маловідходна технологія дозволяє отримати повністю знекиснену демінералізовану воду. Запропонована технологічна схема передбачає переробку всіх рідких відходів у продукцію, яка може бути використаною в цій же технології.

#### **Висновки до розділу 4**

1. Наведено переваги та недоліки редокситів у  $\text{Fe}^{2+}$ -формі та  $\text{Na}^+$ -формі, модифікованого  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , у процесах знекиснення води. Перевагою редокситів такого типу є доступність та дешевизна компонентів для їх створення, проте існує проблема утилізації відходів регенераційних розчинів, що містять сульфат заліза, сірчану кислоту та луг.

2. Показано, що модифіковані катіоніти КУ-2-8 та Dowex Mac-3 у  $\text{Fe}^{2+}$ -формі характеризуються великою відновлювальною здатністю (порядку 1000–1200 мг-екв/дм<sup>3</sup>). Проте іони заліза починають активно вимиватись з іонітів зі збільшенням мінералізації води. Термін роботи редокситу у  $\text{Na}^+$ -формі, модифікованого  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , не залежить від солевмісту вихідної води, а визначається лише концентрацією розчиненого у воді кисню. Проте через закупорювання пор катіоніту продуктом окиснення – гідроксидом заліза (III), суттєво ускладнюється регенерація редокситу.

3. Показано, що сорбція сульфід-аніонів на високоосновних аніонітах в сольовій формі залежить від концентрації розчину сульфід натрію. Ємність іоніту по сульфід-аніонах зростає до 4200 мг-екв/дм<sup>3</sup> при підвищенні концентрації сульфід натрію до 10 % незалежно від сольової форми аніоніту – хлоридної чи сульфатної.

4. Встановлено, що при обробці в динамічних умовах слабокислотних аніонітів в сольовій та основній формі розчинами сульфід та бісульфід натрію ємність по сульфідатах зростає із підвищенням концентрації розчинів. Внаслідок надеквівалентної сорбції в окремих випадках ємність по аніоніту сягає 5000 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

5. Визначено сорбційну ємність аніоніту АВ-17-8 по сульфід-аніонах із розчинів метабісульфід натрію. Показано, що сорбційна ємність не залежить від форми аніоніту, а визначається вихідною концентрацією метабісульфід натрію. Зі збільшенням його концентрації з 2 % до 10 % сорбційна ємність зростає з 3500–3600 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 5800–6700 мг-екв/дм<sup>3</sup>, що пояснюється сорбцією аніонів типу  $[\text{NaS}_2\text{O}_5]^-$ .

6. Йодометрично оцінено відновлювальну здатність аніоніту АВ-17-8 в залежності від його форми при модифікуванні метабісульфідом натрію. За всіх умов відмічено високі значення відновлювальної здатності редокситу: 3270–4900 мг-екв/дм<sup>3</sup> (для  $\text{Cl}^-$ -форми) та 3520–4920 мг-екв/дм<sup>3</sup> (для  $\text{OH}^-$ -форми).

7. Визначено вплив аніонів, розчинених у воді, що знекиснюється, на аніоніти в сульфатній формі. Показано, що сульфати та хлориди певною мірою вилучаються із води з частковою, інколи із незначною десорбцією сульфат-аніонів. Тому для підвищення ресурсу отриманих редокситів, модифікованих сульфатами, доцільно використовувати знесолену воду або воду із низьким вмістом хлоридів та сульфатів.

8. Визначено ефективність одностадійного знекиснення води за допомогою редокситу МЗ та встановлено, що даний сорбент дозволяє зменшувати концентрацію розчиненого кисню у воді у 6–8 разів від початкового значення 8–9 мг/дм<sup>3</sup> до 0,91 мг/дм<sup>3</sup>. Процес знекиснення води супроводжується вторинним забрудненням води іонами заліза до 0,78 мг/дм<sup>3</sup>.

9. Показано, що двохступенева стабілізаційна обробка, яка включає в себе знекиснення води та її подальше натрій-катіонування, є більш ефективною. Вміст розчиненого кисню у воді зменшується у порівнянні з одностадійною обробкою до 0,59 мг/дм<sup>3</sup>, при цьому вторинного забруднення води іонами заліза не відбувається. Одночасно з води видаляються іони жорсткості, з переходом іоніту в Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>- форму ефективність вилучення заліза знижується.

10. Встановлено, що при використанні пом'якшеної води ефективність знекиснення води на фільтрі, заповненому редокситом МЗ, та катіонообмінному фільтрі в Na<sup>+</sup>-формі зростає, як і ефективність вилучення іонів заліза.

11. Досліджено вплив швидкості фільтрування на процеси знекиснення води та видалення з неї іонів заліза. Показано зворотню лінійну залежність ефективності видалення сполук від швидкості фільтрування. При підвищенні швидкості фільтрування в 2,5–3 рази вміст кисню зростає в 2,5–3 рази, а при підвищенні швидкості фільтрування у 5 разів вміст кисню також зростає приблизно у 5 разів. Така ж тенденція спостерігається і для процесів вилучення іонів заліза. Дана тенденція обумовлена зменшенням часу контакту води з редокситом та іонітом при сталих значеннях швидкості окиснення сполук заліза та сорбції іонів заліза на катіоніті.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано комплекс досліджень з метою створення ресурсозберігаючих технологій використання води у промисловості, енергетиці, комунальних господарствах шляхом отримання високоякісних вод для підживлення замкнутих водоциркуляційних систем.

1. Створено нові інгібітори корозії та накипоутворення на основі доступних реагентів – диметиленсульфофосфінату натрію (ДМСФН) та метилендисульфату натрію (МДСН), що забезпечують стабільність води щодо накипоутворення та високу ефективність захисту сталі від корозії в межах від 90 до 100 %. Дані інгібітори не поступаються за ефективністю кращим відомим стабілізаторам накипоутворення в різних середовищах за високих температур.

2. Розроблено та проведено оцінку травильних розчинів для зняття продуктів накипоутворення – карбонатів та сульфатів кальцію з поверхні трубопроводів та теплообмінного обладнання. Проведено дослідження розчинності карбонату кальцію і сульфату кальцію в кислотах. Показана доцільність використання фосфонових кислот, так як вони є ефективними стабілізаторами осадовідкладень та інгібіторами корозії металів ( $SE=94,6\%$ ).

3. Розроблено нову композицію інгібітора солевідкладення Р-33 на основі суміші фосфонових кислот для високомінералізованих вод, показано його високу ефективність в жорстких умовах. Даний інгібітор солевідкладення впроваджено підприємством ТОВ «Аква Форсайт» для установки з підготовки води для підживлення парових котлів. Проведено дослідно-промислові випробування інгібітора солевідкладення Р-33 для захисту обладнання в процесах нафтодобування.

4. Проведено дослідження по корозійній активності мінералізованих вод та водно-нафтових сумішей. Показано, що мінералізовані водні розчини є більш корозійно-агресивними, аніж їх композиції з нафтою. Показано, що інгібітор на основі алкілімідазоліну забезпечує високу ефективність захисту сталі від корозії у мінералізованих водно-нафтових емульсіях при температурах від 30 °С до



80 °C. Встановлено, що інгібітори на основі алкілімідазоліну у водно-органічних емульсіях на основі мінералізованої води та петролейного ефіру ефективні лише за невисоких температур.

5. Проведено дослідження редокситів у  $\text{Fe}^{2+}$ -формі та  $\text{Na}^+$ -формі, модифіковані  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , у процесах знекиснення води та наведено їх переваги та недоліки. Показано, що модифіковані катіоніти КУ-2-8 та Dowex Mac-3 у  $\text{Fe}^{2+}$ -формі характеризуються великою відновлювальною здатністю ( $BZ=1600$  мг-екв/дм<sup>3</sup>).

6. Показано, що сорбція сульфід-аніонів на високоосновних аніонітах в сольовій формі залежить від концентрації розчину сульфід натрію. Встановлено, що при обробці в динамічних умовах слабкокислотних аніонітів в сольовій та основній формі розчинами сульфід та бісульфід натрію ємність по сульфідтах зростає із підвищенням концентрації розчинів. Визначено сорбційну ємність аніоніту АВ-17-8 по сульфід-аніонах із розчинів метабісульфід натрію. Показано, що сорбційна ємність не залежить від форми аніоніту, а визначається вихідною концентрацією метабісульфід натрію. Йодометрично оцінено відновлювальну здатність аніоніту АВ-17-8 в залежності від його форми при модифікуванні метабісульфітом натрію.

7. Розроблено новий редоксит МЗ та визначено ефективність знекиснення води за його допомогою. Встановлено, що даний сорбент дозволяє ефективно зв'язувати кисень при вилученні із води, збільшувати тривалість фільтроциклу між регенераціями завантаження та суттєво спростити процес регенерації редокситу без використання хімічних реагентів.

8. Встановлено, що при використанні пом'якшеної води ефективність її знекиснення на фільтрі, заповненому редокситом МЗ, з подальшим її пропусканням через катіонообмінний фільтр в  $\text{Na}^+$ -формі зростає, як і ефективність вилучення іонів заліза.

9. Досліджено вплив швидкості фільтрування на процеси знекиснення води та видалення з неї іонів заліза. Показано зворотньо лінійну залежність ефективності видалення сполук від швидкості фільтрування.

10. Запропонована технологічна схема установки знекиснення води для виробництва пари та мереж тепlopостачання, яка забезпечує отримання повністю знекисненої демінералізованої води та передбачає переробку всіх твердих відходів у продукцію, що може бути використана в даній технології.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Shuryberko M.** The deoxygenation of water by batch on the iron containing composites basis / **M. Shuryberko**, T. Shabliy, M. Gomely, N. Gluchenko // East European Scientific Journal, 2019. – № 9 (49), part 3 – P. 65–71.
2. **Shuryberko M.** Study of the sorption and desorption processes of sulfites on the anion-exchange redoxites / **M. Shuryberko**, M. Homelia, T. Shabliy, V. Tsveniuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2017. – № 6/6 (90) – P. 47–52.
3. Гомеля Н. Д. Новые ингибиторы коррозии и отложения осадков для систем водоциркуляции / Н. Д. Гомеля, Т. А. Шаблій, А. Г. Трохименко, **М. М. Шуриберко** // Химия и технология воды, 2017. – Т. 39, № 2. – С. 169–177.
4. **Shuryberko M.** Development of reagents for protection of equipment of water supply systems from scale and corrosion / **M. Shuryberko**, M. Gomelya, T. Shabliy, K. Chuprova // Technology Audit ant Production Reserves, 2018. – № 5/3 (43). – P. 27–32.
5. **Shuryberko M.** Development of new compositions for reducing the corrosive aggressiveness of oil-containing water / **M. Shuryberko**, M. Gomelya, N. Gluchenko, K. Chuprova, T. Overchenko // Technology Audit ant Production Reserves, 2018. – № 6/3 (44). – P. 25–30.
6. **Шуриберко М. М.** Дослідження та оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води / **М. М. Шуриберко**, М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського, Технічні науки, 2018. – Том 29 (68). № 1, частина 2. – С. 191–195.
7. Патент на корисну модель №113546 Україна, МПК C23F 11/08, C02F 5/10. Спосіб отримання інгібітора накипоутворення та корозії металів у водному середовищі / Гомеля М. Д., **Шуриберко М. М.**, Макаренко І. М., Корда Т. О., Трус І. М. // № 201604431; Заявл. 21.04.2016; Опубл. 10.02.2017 р., Бюл. №3.

8. Гомеля М. Д. Розробка реагентів та технологій кондиціонування води для ресурсозберігаючих систем охолодження / М. Д. Гомеля, І. М. Трус, **М. М. Шуриберко** // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: IV Міжнародна науково-практична конференція, 26–28 жовтня 2016 р., м. Київ, 2016. – С. 75–77.

9. **Шуриберко М. М.** Разработка новых ингибиторов осадкоотложения для водоциркуляционных систем / **М. М. Шуриберко**, Т. О. Шаблій // «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку»: VI Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція викладачів, аспірантів та студентів, 7–15 листопада 2016 р., м. Ірпінь, 2016. – С. 209–210.

10. Гомеля М. Д. Знекиснення води для енергетичних систем шляхом використання модифікованих катіонітів / М. Д. Гомеля, О. І. Іваненко, **М. М. Шуриберко** // «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи»: Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція, 13–20 березня 2017 р., м. Ірпінь, 2017. – С. 50–59.

11. **Шуриберко М. М.** Дослідження процесів десорбції сульфідів на аніонообмінних редокситах / **М. М. Шуриберко**, В. А. Цвенюк, Т. О. Шаблій // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: V Міжнародна науково-практична конференція, 26–27 жовтня 2017 р., м. Київ, 2017. – С. 233–236.

12. **Шуриберко М. М.** Оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води циркуляційних систем / **М. М. Шуриберко**, Є. С. Булгаков, Т. О. Шаблій // «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку»: VII Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція викладачів, аспірантів та студентів, 13–20 листопада 2017 р., м. Ірпінь, 2017. – С. 132–134.

13. **Шуриберко М. М.** Дослідження та оцінка нових інгібіторів накипутворення та корозії для водоциркуляційних систем / **М. М. Шуриберко**, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля // «Modern methods, innovations, and experience of

practical application in the field of the technical sciences»: International research and practice conference, 27–28 грудня 2017 р., м. Радом, Польща, 2017. – С. 191–194.

14. **Шуриберко М. М.** Дослідження ефективності інгібіторів для стабілізаційної обробки води при різних температурних умовах / **М. М. Шуриберко**, В. А. Цвенюк, Т. О. Шаблій // «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи»: IV Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція, 12–18 березня 2018 р., м. Ірпінь, 2018. – С. 139–143.

15. **Шуриберко М. М.** Розробка та дослідження інгібіторів для захисту водоциркуляційних систем від солевідкладення та корозії / **М. М. Шуриберко**, Т. О. Шаблій, Д. Є. Бенатов // «Екологія. Людина. Суспільство»: XX Міжнародна науково-практична конференція, 23 травня 2019 р., м. Київ, 2019. – С. 89–90.

16. **Шуриберко М. М.** Визначення ефективності дії реагентів для захисту обладнання систем водопостачання / **М. М. Шуриберко**, Т. О. Шаблій, М. Г. Добкіна // «Тиждень еколога – 2019»: Міжнародний науковий симпозіум, 7–10 жовтня 2019 р., м. Кам'янське, 2019. – С. 90–93.

17. **Шуриберко М.** Дослідження процесів знекиснення води за допомогою модифікованих редокситів на основі залізомістких композитів / **М. Шуриберко**, М. Гомеля, Т. Шаблій // «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки»: III Міжнародна науково-практична конференція, 14–15 листопада 2019 р., м. Київ, 2019. – С. 157–159.

18. **Шуриберко М. М.** Дослідження і розробка інгібіторів та композицій для зменшення корозійної агресивності водонафтових середовищ / **М. М. Шуриберко**, М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: VI Міжнародна науково-практична конференція, 14–15 листопада 2019 р., м. Київ, 2019. – С. 223–226.

19. Вітковський В. С. Перспективи розвитку нових методів підготовки води для систем централізованого теплопостачання / В. С. Вітковський, П. М. Гламаздин, К.О. Габа // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2016. – Випуск 27. – С. 55–62.

20. Амосова Э. Г. Разработка и внедрение усовершенствованного метода реагентного умягчения воды / Э. Г. Амосова, Р. И. Гутникова, А. Х. Берелович // Тез. докл. Всес. Науч.-техн. совещ. «Очистка природных и сточных вод» – М. : Химия, 1989. – С. 21.

21. Крамаренко Л. В. Курс лекцій з дисципліни "Спецкурс по очищенню природних вод" (для студентів 5 курсу денної форми навчання напряму 0926 «Водні ресурси» спеціальності 8.092601 – «Водопостачання, водовідведення») / Л. В. Крамаренко; Хар. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х.: ХНАМГ, 2010. – 122с.

22. Пат. 2091334 Россия, МПК6 C02F5/02. Способ умягчения воды / Тарханов О.В., Тарханова Л.С., Тарханов А.О.; Тарханов О.В. – № 93057366/25; Заявл. 25.08.93; Оpubл. 10.03.98.

23. Пат. 2251537 Россия, МПК 7 C02F5/06, C02F1/28. Способ очистки питьевой воды от солей жесткости (Ca, Mg) с одновременным получением углеродминерального материала агропромышленного назначения/ Суровикин В.Ф. (RU), Раздьяконова Г.И. (RU), Суровикин Ю.В. (RU), Цеханович М.С. (RU), Шопин В.М. (RU), Храмцов И.Ф. (RU), Березин Л.В. (RU), Строинов В.К. (RU); Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (RU) – № 2001118892/15; Заявл. 06.07.01; Оpubл. 10.05.05.

24. Кульський Л.А. Теоретичні властивості і технологія кондиціонування води. Київ, Наукова Думка, 1983 р. – С.392–393.

25. Пат. 2156747 Россия, МПК CO2F5/06, BO4C3/00. / Амосова Э.Г., Долгополов П.И., Нечаев А.П. Государственное предприятие Комплексный научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт водоснабжения, канализации, гидротехнических сооружений и инженерной гидрогеологии (НИИ ВОДГЕО) - № 99127074/12; Заявл. 22.12.99; Оpubл. 27.09.00.

26. Заявка 3532031 ФРГ, МКИ C02P5/02. Verfahren zum Reduzieren der Carbonatharte von wasser /Eppler D., Eppler A. – №P3532031; Заявл. 09.09.85; Оpubл. 12.03.87.

27. Пат. Россия, МПК C02F5/02, C02F1/18, C02F103/04. Композиция для снижения жесткости воды/ ХАН Аисам (KR) – Заявл. 03.02.10; Оpubл. 27.05.13.
28. Пат. WO 01/49756. Inorganic deposit inhibitors, in particular in oil wells, particularly in high pressure/high temperature conditions / Christian Hurtevent, Rosangela Pirri / Ceca S.A. – № PCT/FR2000/003712; Заявл.28.12.00; Оpubл. 12.07.01.
29. Пат. US 5112496. Methods for inhibition of scale in high brine environments / Balram Dhawan, Derek Redmore, John L. Przybylinski, Petrolite Corporation - № 07/664,900; Заявл. 05.03.91; Оpubл. 12.05.92.
30. Пат. US 4080375 A. Methylene phosphonates of amino-terminated oxyalkylates and uses therefore / Patrick M. Quinlan, Petrolite Corporation – № 05/732,562; Заявл. 15.10.76; Оpubл. 21.03.78.
31. Пат. 2494049 Россия, МПК C02F5/14. Способ обработки воды / Нотте Патрик (BE), Джонсон Тесса (BE), Дево Альбер (BE). ДЕКВЕСТ АГ (CH).
32. Пат. WO 2003000704. Procédé pour la production de n-phosphonomethylglycine / Hugues Vandenmersch, Hartwig Voss, Stefan Orsten, Christian Wulff. Basf Aktiengesellschaft № PCT/EP2002/006903. Заявл. 21.06.02; Оpubл. 03.01.03.
33. Умягчение воды методом ионного обмена, как происходит весь процесс? [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.bwt.ru/useful-info/?ELEMENT\\_ID=765](http://www.bwt.ru/useful-info/?ELEMENT_ID=765).
34. Солдатов В. С. Сравнительные исследования процесса умягчения воды гранульными и волокнистыми ионитами / В. С. Солдатов, А. А. Шункевич, В. В. Марцинкевич // Ж. прикл. химии. – 2001. – 74, № 9. – С. 1477–1480.
35. Котельные установки и водоподготовка. Итоги науки и техники, ВИНТИ. – М., 1969. – С. 76–79

36. Пат RU 2010007, МПК C130/03/94/, C02F1/28. Устройство, способ и засыпка для получения питьевой воды / Салдадзе Г. К.; Солнцева Д. П.; Краснов М. С. Салдадзе Григорий Кириллович – № 92002736/26; Заявл. 12.11.92; Оpubл. 30.03.94.

37. Устройство умягчения воды [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://vodopodgotovka-vodi.ru/umyagchitel-vody/promyshlennoe-umyagchenie-vody>.

38. New corrosion inhibition approach under high corrosive condition in cooling water systems / Kuribara T., Nagai N., Nishida I., Yoshino T., Watanabe K., Takahashi K. // NACE – International Corrosion Conference Series: Collaborate. Educate. Innovate. Mitigate. 2015.

39. Scaling problems and control technologies in industrial operations: Technology assessment/ Cruz, C., Cisternas, L.A., Kraslawski, A.// Separation and Purification Technology/ Vol. 207, 22 December 2018. – P. 20–27.

40. Воробьев А.Д., Дормешкин О.Б. /Ингибирование процесса кристаллизации карбоната кальция смесью органических фосфатов и карбонических кислот. Известия национальной академии наук Беларуси Издательство: Издательский дом "Панорама" 2016. – С. 26–31.

41. Synthesis of double-hydrophilic antiscalant and evaluation of its  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  precipitation performance/ Wang, T., Zhou, Y., Yao, Q., Li, J., Zhang, A., Chen, Y., Chen, X., Nan, Q., Zhang, M., Wu, W., Sun, W.// Vol. 78, June 2017. – P. 107–116.

42. Inhibition of calcium carbonate and sulfate scales by a polyether-based polycarboxylate antiscalant for cooling water systems.

43. Inhibition of calcium carbonate and sulfate scales by a polyether-based polycarboxylate antiscalant for cooling water systems/ Zhang, A., Zhou, Y., Yao, Q., Wang, T., Li, J., Chen, Y., Nan, Q., Zhang, M., Sun, W., Wu, W.// Desalination and Water Treatment Vol. 77, May 2017. – P. 306–314.



44. Grape pomace extract as green vapor phase corrosion inhibitor/ Vorobyova, V., Chygyrynets', O., Skiba, M., Trus, I., Frolenkova, S.// Chemistry and Chemical Technology/ Vol. 12, Issue 3, 2018. – P. 410–418.

45. Пат. US 5263539. Scale inhibition during oil production / Mohammad H. Salimi, Karen C. Petty, Claudia L. Emmett. Petrolite Corporation – № 07/802,588; Заявл. 05.12.91; Опубл. 23.11.93.

46. Пат. GB 2306465. Method of scale inhibition / 帕特里克·皮埃尔·诺特, 特萨·妮科尔·约翰逊, 让·万博瑞恩, 阿尔伯特·菲尔明·德沃. 德奎斯特股份有限公司 – № 200780029498; Заявл. 25.05.07; Опубл. 14.03.12.

47. Пат. EP 0408297. Scale inhibition / John Michael Holt. Warwick International Group Limited – № EP19900307508; Заявл. 10.07.90; Опубл. 16.01.91.

48. Пат. WO 01/85616. Method of scale inhibition / 帕特里克·皮埃尔·诺特, 特萨·妮科尔·约翰逊, 让·万博瑞恩, 阿尔伯特·菲尔明·德沃. 德奎斯特股份有限公司 – № CN 200780029498; Заявл. 25.06.07. Опубл. 14.03.12.

49. Пат. DE 4131912. Carboxyalkan-aminomethanphosphonsäure-Gemische / Klaus Prof Dr Sommer, Theodor Hoerhammer, Juergen Sommer. Budenheim Rud A Oetker Chemie – № DE19914131912. Заявл. 25.09.91; Опубл. 07.01.99 .

50. Пат. США 5087376. Multifunctional scale inhibitors / Beverly Bendiksen, Leonard J. Persinski, Raymond J. Schaper. Calgon Corporation – № US 07/597,652. Заявл. 15.10.90; Опубл. 11.02.92.

51. Пат. США № 5414112. N-bis(phosphonomethyl) amino acids and their use as scale inhibitors / Vera Dragisich. Nalco Chemical Company – № US 08/149,652. Заявл. 09.11.93; Опубл. 09.05.95.

52. Пат. США № 5062962. Methods of controlling scale formation in aqueous systems/ J. Michael Brown, John F. McDowell, Kin-Tai Chang. Betz Laboratories, Inc. – № US 07/518,045. Заявл. 04.05.90; Оpubл. 05.11.91.

53. Пат. US 7300542. Method for inhibiting calcium salt scale / Jacob Owen Thompson, Thermophos Trading Gmbh – № US 11/043,352. Заявл. 26.01.05. Оpubл. 27.11.07.

54. Патент РФ № 2257354. МПК C02F 5/08. Состав для удаления накипи / Наманюк А.В.

55. Пат. 2515829, Россия, МПК C02F5/10. Состав для удаления накипи / Вайнапель Марк Львович (RU), Чаусов Фёдор Фёдорович (RU). Закрачаева Татьяна Анатольевна (RU).

56. Патент РФ № 2324661. МПК C02F 5/08. Состав для удаления накипи и отложений / Колотыгин О.А., Лифанов Е.В.

57. Патент РФ № 2331591. МПК C02F 5/10, F28G 9/00. Состав для удаления отложений и накипи с внутренних поверхностей теплообменного оборудования / Колотыгин О.А., Лифанов Е.В.

58. Патент РФ № 2443637. МПК C02F 5/08. Состав для удаления накипи с теплообменных поверхностей / Хоменко А.П., Каргапольцев С.К., Гозбенко В.Е. и др.

59. Патент РФ № 2449234. МПК F28G 9/00. Способ удаления накипи из теплообменного оборудования / Хоменко А.П., Каргапольцев С.К., Воротилкин А.В., Грызлов А.В.

60. Дрікер Б.Н., Ваньков А.Л. / Порівняльна оцінка ефективності вітчизняних та імпорتنих інгібіторів солевідкладень // «Енергозбереження та водопідготовка», 2000. – № 1. – С. 55–59

61. Konstantinos D.Demadis, Panos Lykoudis / Chemistry of organophosphonate scale growth inhibitors: 3. Physicochemical aspects of 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylate (PBTC) and its effect on CaCO<sub>3</sub> crystal growth // Bioinorganic chemistry and applications. 2005. – № 3–4. – С.15–17.

62. Пат. RU 2486139. МПК C02F5/14, C23F11/167. Способ предотвращения солеотложений и коррозии в системах водоснабжения / Дрикер Борис Нутович (RU), Тарасова Светлана Анатольевна (RU), Тарантаев Александр Георгиевич (RU), Обожин Андрей Николаевич (RU). Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Уральский государственный лесотехнический университет (RU) – Заявл. 22.06.11; Оpubл. 27.06.13.

63. Пат. 2462422. Россия МПК CO2F5/02. Способ умягчения воды от солей жесткости / Косинцев Виктор Иванович (RU), Сечин Александр Иванович (RU), Куликова Марина Владимировна (RU), Бордунов Сергей Владимирович (RU). Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU) – Заявл. 04.03.11; Оpubл. 27.09.12.

64. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексоны металлов / Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов – М.: Химия, 1988. – С.192.

65. Пат. 2158714, Россия, МПК. C02F 5/14. Состав для ингибирования солеотложений в системах оборотного водоснабжения / Бондарев Н.В., Перцев С.М., Трушкин М.Ю., Медведев В.Н., Пестряков П.Н., Попов А.П.. Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное предприятие "ХИМРЕСУРС" – № 2000109714/12. Заявл. 24.04.00; Оpubл. 10.11.00.

66. Пат. Россия, МПК C11D7/36, C02F5/14. Состав для ингибирования коррозии и отложений в закрытых системах отопления / Ершов Михаил Аркадьевич (RU) – Заявл. 08.02.10; Оpubл. 10.07.11.

67. Патент США 5057228. Комплексы ионов металлов для применения в качестве ингибиторов солеотложений / P.J.Breen, H.H.Downs, B.N.Diel. – МПК C02F 5/14, опубл. 15.10.1991.

68. Патент США 5221487. Ингибирование накипеобразования и коррозии сульфированными органофосфонатами / Ch.G.Carter – МПК C02F 5/14, опубл. 22.06.1993.

69. Пат. РФ 93037800. Способ предотвращения щелочного накипеобразования / О.Д.Линников, В.П.Подберезный, Е.А.Анохина. – МПК C02F 5/08, опубл. 20.01.1996.

70. Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А. Комплексонный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. Практическое руководство. Москва – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2003. – С. 280.

71. Пат. US № 6022401. Biodegradable modified polyaspartic polymers for corrosion and scale control / Jiansheng Tang, Shi-Liang Fu, Daniel H. Emmons. Nalco Chemical Company – № 09/061,942; Заявл. 17.04.98; Оpubл. 08.02.00.

72. Пат. АС 960135, МПК: C02F 5/06. Состав для ингибирования солеотложений / Бихман Б.И., Уринович Е.М., Криницкая Л.В., Богомолова Т.А., Маклакова В.П., Абрамов И.А. – № 3242750, Заявл. 23.01.81; Оpubл. 29.09.82.

73. Пат. 2417954 Россия, МПК C02F5/14. Состав для предотвращения неорганических отложений / Угрюмов Олег Викторович (RU), Колтышева Татьяна Николаевна (RU), Алешкина Ирина Васильевна (RU), Монахова Наталья Васильевна (RU), Харитоновна Любовь Ивановна (RU). Открытое акционерное общество "Научно-исследовательский институт по нефтепромысловой химии" (ОАО "НИИнефтепромхим") (RU) – Заявл. 05.10.09; Оpubл. 10.05.11.

74. Заявка 2382343 Великобритания, МПК7 C 02F5/00 5/10. Water softening composition / Reckitt Benchiser N. V., Bosco Manuela, Casonati Roberto. – № 0128332.4; Заявл. 27.11.2001; Оpubл. 28.05.2003; НПК C1C.

75. Пат. 2328453, МПК C02F 5/14, Способ предотвращения солеотложения C23F 11/167, C02F 103/04.

76. Ковальчук А.П. Новини теплопостачання, 2001., М 1. – С. 32–35.

77. Пат. RU 2339587, МПК C23F14/02, C02F5/14. Способ защиты водооборотных систем от коррозии и солеотложений / Строкольская Галина Ильинична (RU), Ушаков Геннадий Викторович (RU), Бойкова Наталья Федо-

ровна (RU), Ушаков Андрей Геннадьевич (RU). Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Кузбасский государственный технический университет" (ГУ КузГТУ) (RU)

78. Пат. RU2307798, Inhibitor of metal corrosion and scaling / Нелли Е.Р.

79. Пат. РФ № 2122981, МПК C02F 5/14. Method and apparatus for protocol translation / Mark Roderick Hayward, Dmr Consulting Group Inc. – № 1999/029163. Заявл. 09.12.99; Оpubл. 29.07.00.

80. Пат. 2133229 Россия, МПК6 C02F 5/14. Способ предотвращения солеотложений коррозии и биообросаний в системах водоснабжения / Дрикер Б.Н. (RU), Тарасова С.А. (RU), Тарантаев А.Г. (RU), Обожин А.Н.(RU), Устюжанинов В.В. (RU). Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Уральский государственный лесотехнический университет (RU) – № 2009112703/21; Заявл. 06.04.09; Оpubл. 20.01.11.

81. Пат. RU 2087677, МПК E21B37/06. Способ предотвращения солеотложения в нефтепромысловом оборудовании / Хусаинов Р.Б.; Сорокин А.В.; Жуйков А.Е.. Нефтегазодобывающее управление "Чернушканефть" Производственного объединения "Пермнефть" – № 93026827/03; Заявл. 26.05.93; Оpubл. 20.08.97.

82. Пат. WO 2015119528 A1. Inhibitor of metal corrosion and scaling / Нелли Е.Р. – № PCT/RU2014/000367; Заявл. 22.05.14; Оpubл. 13.08.15.

83. Пат. RU232765051, Inhibitor of metal corrosion and scaling / Нелли Е.Р.2008

84. Заявка 2574065 Франция, МКИ C 02 F 5/12. Procédé autitarte et agent autitarte pour sa mise en oeuvre / Bouet P. A. – №8418429; Заявлено 04.12.84; Оpubл. 06.06.86.

85. Салахов М. С., Агаджанов Р. Г., Ушаев В. С., Нагиев В. А., Сулейманов С. Н. / Тетрагидрофталевые кислоты, их амиды и имидазы – новые ингибиторы накипеобразования // Журнал прикладной химии. – 1997. – №5. – С. 873–875.

86. Заявка 2643066 Франция, МКИ 5 С 02 F 5/10,. Agent anti-tartre a base de compositions polymers / Regeaud J.-P. – №8901955; Заявлено 15.02.89;Опубл. 17.08.90.
87. Обработка воды в системе теплоснабжения фосфонатами / Машанов А. В., Щелоков Я. М., Заускович Р. Д. и др. // Энергетик. – 1990. – №4. – С. 14–15.
88. Marshall A., Germann R. Umweltvertragliche methoden der Kuhlwas-serkonditionierung // UGB Kraftwerntstechn. – 1987. – №10. – Р. 969–973.
89. Способ предотвращения солеотложений и коррозии / Дрикер Б. Н., Щелоков Я. М., Машанов А. В. и др.; Урал. произв.- техн. предпр., Уралэнерго-чермет, Урал. лесотехн. ин-т. №4252348/23-26; А. с. 1465427 СССР, МКИ 4 С 02 F 5/14. // Заявлено 06.04.87; Опубл. 15.03.89, Бюл. №10.
90. Method for stabilizing metal ions / Boffardi Bennett P.; Calgon Corp// Заявка 0366845 ЕПВ, МКИ 5 С 02 F 5/14. - №88310409; Заявлено 04.11.88; Опубл. 09.05.90.30.
91. Оверченко, Т. А. Створення комплексної технології стабілізаційної обробки води для водоциркуляційних систем : автореф. дис.канд. техн. наук : 21.06.01 – екологічна безпека / Оверченко Тетяна Анатоліївна. – Київ 2017. – С. 23.
92. Пат. 4973428 США, МКИ 5 С 09 К 3/00. Zinc stabilization with midifedacrylamide based polymers and corrosion inhibition derived therefrom / Johnson Donald A., Hoors John E., Fong Dodd W., Checcl Guy A; Nalco Chemical Co. №422386; Заявлено 16.10.89; Опубл. 27.11.90; НКИ 252/389.2.
93. Method of controlling deposits and corrosion in water treatment applications / Therissen Peter; Denac IV. V// Заявка 0451434 ЕПВ, МКИ 5 С 02 F 1/66, 5/02. – №90870057.8; Заявлено 13.04.90; Опубл. 16.10.91.
94. Urea functionalization of ultrasound-treated biochar: A feasible strategy for enhancing heavy metal adsorption capacity./ Sajjadi, B., Author: Broome, J.W., Chen, W.Y., Mattern D.L., Egiebor N.O., Hammer N., Smith C.L //Ultrasonics Sonochemistry/, March 2019. – Vol. 51. – P. 20–30.

95. Модифікація карбонатно-накипних осадів для захисту від корозії теплообмінної поверхні / Пагер С. М., Герасименко Ю. С. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 2013. – № 13. – С. 54–65.
96. Corrosion failure analysis and anticorrosion measures for a tube bundle in a packing-type evaporative air cooler / Guo E., Zhao F., Feng Y., Han C., Gao S., Qin G. // Harbin Gogcheng Daxue Xuebao/Journal of Harbin Engineering University. 2016. – Vol. 37, Issue 5. – P. 743–746.
97. Mill scale corrosion and prevention in carbon steel heat exchanger / Sharma P., Roy H. // High temperature materials and processes. 2015. – Vol. 34, Issue 6. – P. 571–576.
98. Corrosion inhibition of N80 steel simulated in an oil field acidification environment / Du J., Guo J., Zhao L., Chen Y., Liu C., Meng X. // International Journal of Electrochemical Science. 2018. – Vol. 13, Issue 6. – P. 5810–5823.
99. Corrosion inhibition of heat exchanger tubing material (titanium) in MSF desalination plants in acid cleaning solution using aromatic nitro compounds / Deyab M. A. // Desalination. 2018. – Vol. 439. – P. 73–79.
100. Synthesis, surface properties and inhibition behavior of novel cationic gemini surfactant for corrosion of carbon steel tubes in acidic solution / Hegazy M. A., Rashwan S. M., Kamel M. M., El Kotb M. S. // Journal of Molecular Liquids. 2015. – Vol. 211. – P. 126–134.
101. Дрікер Б.Н., Ваньков А.Л. / Порівняльна оцінка ефективності вітчизняних та імпортованих інгібіторів солевідкладень // «Енергозбереження та водопідготовка», 2000. – № 1. – С. 55–59
102. Носачова Ю. В. Створення нових засобів і технологій для забезпечення ресурсозбереження у промисловому водоспоживанні: дисертація ... канд. техн. наук: 21.06.01. Київ: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», 2006. – С. 166.

103. Створення комплексної технології стабілізаційної обробки води для водоциркуляційних систем : автореф. дис. канд. техн. наук : 21.06.01 – екологічна безпека / Оверченко Тетяна Анатоліївна. – Київ, 2017. – С. 23.

104. New inhibitors of corrosion and depositions of sediments for water circulation systems / Gomelya N. D., Shabliy T. A., Trohymenko A. G., Shuryberko M. M. // *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. – Vol. 39, Issue 2. – P. 92–96.

105. New corrosion inhibition approach under high corrosive condition in cooling water systems / Kuribara T., Nagai N., Nishida I., Yoshino T., Watanabe K., Takahashi K. // *NACE – International Corrosion Conference Series: Collaborate. Educate. Innovate. Mitigate*. 2015.

106. An overview of problems and solutions for components subjected to fire-side of boilers(Review) / Singh A., Sharma V., Mittal S., Pandey G., Mudgal D., Gupta P. // *International Journal of Industrial Chemistry*. 2018. – Vol. 9, Issue 1.

107. Biotic sol-gel coating for the inhibition of corrosion in seawater (Conference Paper) / Gittens J.A., Wang, H.A., Smith T.J., Akid R., Greenfield D.A.// *5th International Symposium on Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings*; Cambridge; United Kingdom; 14 September 2009. – Vol. 24, Issue 1, 2010. – P. 211–229.

108. Evaluation of inhibitory effect of the methanolic extract of the two parts from anabasis aretioides plant against the corrosion of E 24 steel in a neutral solution NaCl 3.5% / Berrani, A.aEmail Author, Benassaoui H., Zouarhi M., Alrhorfi A., Hajjaji N., Bengueddour R.// *Analytical and Bioanalytical Electrochemistr*, 31 October 2018. – Vol. 10, Issue 10. – P. 1299–1316.

109. Системы электрохимической защиты объектов трубопроводного транспорта учебно-методический комплекс для студентов специальности «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ»/ И. Н. Клышко, А. Г. Кульбей// «Полоцкий государственный университет» 2006. – С. 27.



110. Окислительные и коррозионные процессы в резервуарах хранения нефтепродуктов/ Вигдорович В. И., Романцова С. В., Нагорнов С.А. // Текст научной статьи по специальности «Химия». – С. 298.

111. Теоретичні основи хімотологі/ Арабян С. Г. (НПО «НАТИ»), докт. техн. наук проф. Подольским Ю. Я. (ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР) и сотрудники Института химической физики АН СССР. – С. 282.

112. Surface science studies of organic monolayer corrosion inhibitors/ Bernasek, S.L. // Interfacial Electrochemistry: Theory: Experiment, and Applications1 January 2017. – P. 527–539.

113. Corrosion control for above ground crude oil storage tanks/ Thakur, A.K.// NACE - International Corrosion Conference/ Series Corrosion Conference and Expo 2017; New Orleans; United States; 26 March 2017 to 30 March. – Vol. 4, 2017. – P. 2909–2919.

114. Guidelines for corrosion inhibitor selection for oil and Gas production: Part 2: Corrosion inhibition performance validation/ Sonke, J., Grimes, W.D.// Corrosion Conference and Expo 2017; New Orleans; United States; 26 March 2017 до 30 March 2017/ NACE - International Corrosion Conference Series, 2017. – Vol. 5. – P. 3120–3142.

115. Study on external detection techinques for pipeline corrosion in high sour gas fields/ Li, C., Jia, W., Liao, K., Wu, X., Liu, E.// Society of Petroleum Engineers - International Oil and Gas Conference and Exhibition in China 2010, IOGCEC, 2010. – Vol. 3. – P. 1674–1679.

116. Corrosion of carbon steel in presence of mixed deposits under stagnant seawater conditions/ Wang, X., Melchers, R.E.// Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 1 January 2017. – Volume 45. – P. 29–42.

117. Evaluation of inhibitory effect of the methanolic extract of the two parts from anabasis aretioides plant against the corrosion of E 24 steel in a neutral solution NaCl 3.5%/ Berrani, A., Email Author,Benassaoui, H. , Zouarhi, M. , Alrhorfi, A., Hajjaji, N., Bengueddour, R. // 31 October 2018. – Vol. 10, Issue 10. – P. 1299–1316.

118. The inhibition action of analgin on the corrosion of mild steel in acidic medium: A combined theoretical and experimental approach/ Bashir S., Sharma V., Lgaz H., Chung I.-M., Singh, A., Kumar A.// 1 August 2018. – Vol. 263. – P. 454–462.

119. Corrosion inhibition studies of cigarette waste on the iron surface in acid medium: electrochemical and surface morphology analysis/ Lucatero, L.M.B., Ortega, D.T., Pandiyan, T., Singh, N., Singh, H., Sarao, T.P.S.// *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2016. – Vol. 63, Issue 4. – P. 245–255.

120. The water soluble composite poly(vinylpyrrolidone–methylaniline): A new class of corrosion inhibitors of mild steel in hydrochloric acid media/ Karthikaiselvi, R., Subhashini, S.// *Arabian Journal of Chemistry*, 1 February 2017. – Vol. 10 – P. S627–S635.

121. Electrochemical and surface analyses of X70 steel corrosion in simulated acid pickling medium: Effect of poly (N-vinyl imidazole) grafted carboxymethyl chitosan additive/ Eduok, U., Ohaeri, E., Szpunar, J.// *Electrochimica Acta*, 10 July 2018. – Vol. 278. – P. 302–312.

122. Corrosion of iron in highly acidic hydro-organic solutions/ Kriaa, A., Hamdi, N., Jbali, K., Tzinmann, M.// *Corrosion Science*, March 2009. – Vol. 51, Issue 3. – P. 668–676.

123. A study of the effect of Agave Americana extract inhibitor on the corrosion of mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ Sameh, A., Sihem, A., Fadila, B., Gülfeza, K.// *Materials Research Express*, January 2019. – Vol. 6, Issue 1, № 016504.

124. М. Д. Гомеля, Т. А. Корда, Ю. В. Носачова, Т. В. Потильчак. Оцінка ефективності редокситів, отриманих на основі слабокислого катіоніту dowex mac-3 сполуками заліза // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 2015. – С. 77.

125. Тамазашвілі, А. Т. Порівняння ефективності фосфатних інгібіторів корозії сталі у водопровідній воді / А. Т. Тамазашвілі, Ю. І. Мазна, Л. В. Сіренко // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2012. – Т. 2, № 13 (56). – С. 28–31.

126. Горшков В.С., Кравченко Т.А.. Наночастицы серебра и меди в ионообменных матрицах (МФ-4СК, КУ-23) в реакции восстановления кислорода при катодной поляризации // Издательство.: 2014. – №4. – С. 36–43 – Бібліогр.: С. 127.

127. Олиker И.И. Термическая деаэрация воды в отопительно- производственных котельных и тепловых сетях / И.И. Олиker – Л.: Издательство литературы по строительству «Ленинград». – 1972. – С. 137.

128. Инженерные системы водоснабжения и водоотведения. Часть I. Профилактика повреждений коммуникаций и вторичного загрязнения воды: Учебник / Л.С.Алексеев, Е.В. Гладкова, Г.А.Ивлева, К.Р.Пономарчук / Рос. гос. аграр. заоч. ун-т. М., 2012.

129. Деаэратор перегретой воды: А.с. 1245797 SU C02F 1/20 / Зарницкий Г.Э.; заявл. от 11.03.83; опубл. 23.07.86. Бюл. № 27.

130. Способ обработки воды: пат. 2217383 RU C02F 1/20 / Кучеренко Д.И.; заявл. от 18.11.2002; опубл. 27.11.2003.

131. Поржезінський, Ю. Г. Дослідження процесу хімічної деаерації води на основі редокситів / Ю. Г. Поржезінський, М. М. Осадчий // Наукові праці НУХТ. – 2009. – № 28. – С. 88–89.

132. Труб И.А. Вакуумные деаэраторы / И.А. Труб, О.П. Литвин – М.: Энергия. – 1967. – 100 с.

133. Способ вакуумной деаэрации воды: пат. 2183195 RU C02F 1/20 / Шарапов В.И., Кувшинов О.Н., Малинина О.В.; заявл. от 23.01.2001; опубл. 10.06.2002.

134. Shao J. Boiler feed water deoxygenation using hollow fiber membrane contactor / J. Shao, H. Liu, Y. He // Desalination. – 2008. – V. 234, № 1-3. – P. 370–377.

135. Ultrasonic enhancement of membrane-based deoxygenation and simultaneous influence on polymeric hollow fiber membrane / L. Liu et al. // Separation and Purification Technology. – 2007. – V. 56, № 2. – P. 133–142.

136. McNulty P.D. System and method of water treatment: Pat. 2003/0205135 USA // 2003. Nov. 6. 13 p.

137. McNulty P.D. System and method of water treatment: Pat. 2003/0205136 USA // 2003. Nov. 6. 12 p.

138. Istre K.M., Payne D.C. Boiler feed water deaerator method and apparatus: Pat. 2006/0118064 USA // 2006. Jun. 8. 7 p.

139. Фертикова Т.Е., Кравченко Т.А.. Использование нанокompозитных металл-полимерных материалов для водоподготовки// Издательство: Воронежский государственный медицинский университет имени Н.Н. Бурденко.: 2016. – №4. – С. 91–96 – Библиогр.:с. 19.

140. Абиев Р. Ш., Васильев М. П., Доильницын В. А. Исследование процесса вакуумной дегазации воды в вихревом струйном аппарате // Издательство: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) .: 2015. – №28 (54) . – С. 64–69 – библиогр.

141. Струйный вихревой деаэрактор: пат. 2392230 Рос. Федерация; № 2008141077/15; заявл. 17.10.2008; опубл. 20.06.2010.

142. Хаммер М. Технология обработки природных и сточных вод. М .: Стройиздат , 2013. – С. 401.

143. Kerst H. Method for deoxygenation of water: Pat. 4278635 USA // 1981. Jul. 14. 5 p.

144. Громогласов А.А., Копылов А.С., Пильщиков А.П. Водоподготовка: Процессы и аппараты . – М.: Энергиздат, 1990. – С. 245.

145. Snavely E.S., Caldwell P.L. Water treatment method to remove dissolved oxygen therefrom: Pat. 4348289 USA // 1982. Sep. 7. 7 p.

146. Gewanter H.L., May R.D. Method for oxygen removal with ketogluconates: Pat. 5178796 USA // 1993. Jan. 12. 4 p.

147. Shimura Y., Taya S. Method of using oxygen scavenger and removing oxygen from water: Pat. 5989440 USA // 1999. Nov. 23. 14 p.

148. Способ гидразинной обработки питательной воды: пат. 94017989 RU C02F 5/12 / Ю.Я. Галицкий, Ю.Ф. Шабаров, Х.Ф. Миникаев; заявл. От 17.05.1994.
149. Salem E., Kunin R. Deoxygenation and purification of liquids: Pat. 4629571 USA // 1986. Dec. 16. 14 p.
150. DeSilva S.G., Hearp C.W. Process for removing dissolved oxygen from water using hydrazine: Pat. 4574071 USA // 1986. Mar. 4. 4 p.
151. Медведєв Р.Б. Водно – хімічний режим і математичне моделювання другого контуру АЕС із реактором типу ВВЕР – 1000 / Роман Медведєв, Сергій Мердух // Наукові вісті НТУУ КПІ – 2013. – №3. – С.132–139.
152. Герасимов В.В. Водный режим атомных электростанций / Герасимов В.В., Касперович А.И., Мартынова О.И. – М.: Атомиздат, 1976. – С. 110.
153. Шкроб М.С. Водоподготовка и водный режим паротурбинных электростанций / М.С.Шкроб, Ф.Г. Прохоров. – М.: Гос.энергет. изд-во, 1951. – С. 416.
154. V. Andries. Reduction of dissolved oxygen in water: hydrazine and its organic substitutes / V. Andries, D.Couturier – Materials performance. – 2000. – 39, №7. – P.58–61.
155. Removal of dissolved oxygen in ultrapure water production using a membrane reactor / K. Li et al. // Chem. Eng. Sci. – 1995. – V. 50, № 22. – P. 3547–3556.
156. Пористые Pd-содержащие полипропиленовые мембраны для каталитического обескислороживания воды / В.И. Лебедева [и др.] // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47, № 6. – С. 894–899.
157. Одноволоконный каталитический мембранный контактор-реактор для удаления растворенного кислорода из воды / И.А. Романова [и др.] // Мембраны. – 2007. – № 3. – С. 3–10.
158. Removal of dissolved oxygen from water using a Pd-resin based catalytic reactor / S. Wenxin et al. // Frontiers of Chemical Engineering in China. – 2009. – № 3. – P. 107–111.

159. Bousquet J., Barbier J., Volle J.-L. Method and catalyst for forced catalytic deoxygenation of sea water: Pat. 5725781 USA // 1998. Mar. 10. 6 p.
160. Moon J.S. et al. Dissolved oxygen removal method using activated carbon fiber and apparatus thereof: Pat. 6391256 USA // 2002. May. 21. 9 p.
161. Bio-deoxygenation of water using glucose oxidase immobilized in mesoporous MnO<sub>2</sub> / A. Karimi et al. // *Desalination*. – 2011. – V. 275, № 1-3. – P. 148–153.
162. Корякин А.Ю., Колесников И.М., Кильянов М.Ю., Колесников С.И. Содержание кислорода в водных системах и его влияние на состояние систем. Территория «НЕФТЕГАЗ». 2015. – № 3. – С. 70–74.
163. Study of the sorption and desorption processes of sulfites on the anionexchange redoxites/ Shuryberko, M.Email Author, Homelia, M., Shabliy, T., Tsveniuk, V.// *EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies*, 2017. – Volume 6, Issue 6-90. – P. 47–52.
164. Assessing the efficiency of redoxites derived from a weakly acidic cationite dowex MAC-3 by IRON compounds/ Korda, T., Gomelya, N., Nosacheva, J., Potylchak, T.// *EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies*, 2015. – Vol. 5, Issue 6. – P. 34–38.
165. Поржезінський, Ю. Г. Дослідження процесу хімічної деаерації води на основі редокситів / Ю. Г. Поржезінський, М. М. Осадчий // *Наукові праці НУХТ*. – 2009. – № 28. – С. 88–89.
166. Blinka T.A., Feehley W.A. Oxygen scavenging metal-loaded ion-exchange compositions: Pat. 5798055 USA // 1998. Aug. 25. 15 p.
167. Устройство для обескислороживания воды: А.с. 836224 SU / Кравченко Т.А., Кузнецова Н.В., Шаталов А.Я.; заявл. от 26.12.1978; опубл. 07.06.1981. Бюл. № 21.
168. Ульева Л.С. Динамика поглощения кислорода из воды медьсодержащими волокнисто-пористыми редокситами / Л.С. Ульева, С.В. Буринский, С.Ф. Гребенников // *Журн. прикл. химии*. – 1985. – № 2. – С. 387–389.

169. Кассиди Г.Дж., Кун К.А., Окислительно-восстановительные полимеры. – Л.:Химия, 1967 – С. 352.
170. Поржезінський, Ю. Г. Корозійні процеси в теплових мережах та водогрійних котлах і методи боротьби з кисневою корозією / Ю. Г.Поржезінський, М. М.Осадчий // Наукові праці Національного університету харчових технологій.-К.: НУХТ, 2012. – № 45. – С. 70–74.– Бібліогр. : С. 74.
171. Нові технологічні рішення в хімічній деаерації води./ Ю.Г.Поржезінський, С.І.Рибалка. - К.: Наукові праці НУХТ, 2010. – №32. – С. 19–20.
172. Sharma P.K., Seshan P.K. Copper modified carbon molecular sieves for selective oxygen removal: Pat. 5081097 USA // 1992. Jan. 14. 16 p.
173. Limiting current of oxygen reduction on copper-ion exchanger nanocomposite Polyanskii L.N., Gorshkov V.S., Kravchenko T.A. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2012. – Т. 86. № 1. – С. 114–119.
174. Вольф И.В. Подготовка воды для парогенераторов с помощью ионообменников / И.В. Вольф, А.В. Романов, М.А. Синякова // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 5. – С. 858–860.
175. А.с. 508483 СССР, МКИЗ C02B 1/44. Способ умягчения и обесскислороживание воды / И.В. Вольф., А.С. Моисеев, Т.И. Вехотко (СССР). – №462688 23-26; заявл.30.12.55; опубл. 30.03.76. Бюл. №12.
176. А.с. 119484 СССР, МКИЗ C02B 1/44. Способ очистки воды / П.В. Корыстин, И.В. Вольф, А.В. Кожевников, А.С. Моисеев, П.П. Ярош (СССР). – №119484; заявл.08.08.1958; опубл. 1959. Бюл. №8.
177. Крысанов В.А., Плотникова Н.В.,Кравченко Т.А., Окушко А.И. Новые металл-ионообменные нанокомпозиты для удаления молекулярного кислорода из воды // Издательство: Воронежский государственный университет, 2017. – №5. – С. 733–740 – Бібліогр.: С. 17.
178. Bernstein Hans-Friedrich. Water degassing in the networks of hot watersupply / Entgasung und Wasserbehandlung in Fernwärmesystement. Euroheat and power. – 2008. – Vol. 37, Issue 6. – P. 50–55.

179. Способ удаления из воды кислорода: пат. 2002115827 RU C02F 1/20 / Шаталов В.В. [и др.]; заявл. от 27.01.2004.
180. Материалы для водяных фильтров, соответствующие водяные фильтры и способы их использования: пат. 2005126482 RU C02F 1/28 / М.Д. Митчелл [и др.]; заявл. от 21.02.2003; опубл. 27.01.2006. Бюл. №3.
181. Оверченко, Т. А. Створення комплексної технології стабілізаційної обробки води для водоциркуляційних систем : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 – екологічна безпека / Оверченко Тетяна Анатоліївна. – Київ, 2017. – С. 23.
182. Нові технологічні рішення в хімічній дегазації води / Ю.Г. Поржезінський, С.І. Рибалка; наукові праці НУХТ, 2009. – №32. – С. 5–6.
183. Ионообменные методы очистки веществ / под ред. Г. А. Чикина, О. Н. Мьякого. – Воронеж: ВГУ, 1984. – С. 372.
184. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
185. Герасименко Ю.С., Кулезова Н.Ф., Борискин А.В. Коррозионно-индикаторная установка УК-2// Водоснабжение и сан. техника, 1988. – №11.– С. 23.
186. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю.Ю. – М.: Химия.–1989.– 448 с.
187. Кагановский Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды: В.2т./ Л.А. Кагановский, М.А. Шевченко// К.: Наукова думка, 1980. – Т.1. – 680 с.
188. Брановицкая С.В. Вычислительная математика в химии и химической технологии/ С.В. Брановицкая, Р.Б. Медведев, Ю.Я. Находько// Экотехнологии и ресурсосбережение. –1999. – 216 с.
189. Зінь Е.А. Регіональна економіка: Підручник / Е.А. Зінь. – К.: «ВД «Професіонал», 2007. – 528 с.



190. Тыр С.Г. Оценка эффективности ингибиторов в средах оборотного водоснабжения / С.Г. Тыр, З.А. Бобошко, И.Д. Глушко // Защита металлов. – 1993. – 29, №1. – С. 158–160.
191. Пилипенко А.Т. Методы предотвращения накипеобразования при опреснении соленых вод / А.Т. Пилипенко, И.Г. Вахнин, В.И. Максин и др. // Химия и технология воды. – 1991. – №11. – С. 996–1013.
192. Goeldner R.W. Scale control inhibitor performance at 100 °C under boiling conditions / R.W. Goeldner // WSIA J. – 1983. №2. – P. 33–39.
193. Емков А.А. Методы борьбы с отложениями неорганических солей в оборудовании подготовки нефти / А.А. Емков. – М.:ВНИИОЭНГ, 1988. – 50 с.
194. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов учеб. / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М. : Химия, 1988. – 554 с.
195. Рудковская Е.В. Оценка эффективности стабилизаторов накипеобразования для ресурсосберегающих водооборотных систем охлаждения / Е.В. Рудковская, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 6 – С. 47–51.
196. Статистичний щорічник України за 2018 рік. Державна служба статистики України / За редакцією І. Є. Вернера /. – Житомир: ТОВ «БУК-ДРУК». – 2019. – 482 с.
197. Применение ингибиторов в системах водоподготовки на основе обратноосмотических установок [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.mediana-filter.com.ua/water\\_ingibitor\\_use.html](http://www.mediana-filter.com.ua/water_ingibitor_use.html).
198. Іванов С.В. Загальна хімічна технологія: промислові хіміко-технологічні процеси: навч. посіб. / С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. – К.: Вид-во Нац. авіац. університету «НАУ-друк», 2010. – 280 с.
199. Рудковская Е.В. Разработка стабилизаторов накипеобразования для ресурсосберегающих водооборотных систем охлаждения / Е.В. Рудковская,

Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Збірник наукових праць Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості. – 2011. № 4 (40) – С. 55 – 61.

200. An overview of problems and solutions for components subjected to fire-side of boilers(Review) / Singh A., Sharma V., Mittal S., Pandey G., Mudgal D., Gupta P. // International Journal of Industrial Chemistry. 2018. Vol. 9, Issue 1.

201. Synthesis, surface properties and inhibition behavior of novel cationic gemini surfactant for corrosion of carbon steel tubes in acidic solution / Hegazy M. A., Rashwan S. M., Kamel M. M., El Kotb M. S. // Journal of Molecular Liquids. 2015. Vol. 211. P. 126–134.

202. Cervova, J. Corrosive protection of metal materials in cooling water / J. Cervova, M. Hagarova, P. Lackova // American Journal of Materials Science and Application. – 2014. – №1. – P. 6–10.

203. Чиченин, В. В. Исследование скорости коррозии и накопления отложений при упаривании циркуляционной воды в лабораторных исследованиях / В. В. Чиченин, В. А. Кишневский, А. С. Грицаенко, В. Г. Ахrameев, И. Д. Шуляк // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №5/8(77). – С. 14–20.

204. Siwiec, T. The influence of aeration on the change in corrosiveness and aggressiveness of groundwater / T. Siwiec, M. M. Michel, L. Reczek, P. Nowak // Water Science and Technology: Water Supply. – 2016. – №16, 2. – P. 445–452.

205. Васильев, В. В. Оценка целесообразности стабилизации хозяйственно-питьевой воды / В. В. Васильев, Ю. В. Солодянникова, А. К Стрелков, О. В. Цабилев // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. – №8. – С. 1–14.

206. Поржезінський, Ю. Г. Нові технологічні рішення в хімічній дегазації води / Ю. Г. Поржезінський, С. І. Рибалка // Наукові праці НУХТ. – 2009. – №32, С. 5–6.

207. Медведєв, Р. Б. Водно-хімічний режим і математичне моделювання другого контуру АЕС із реактором типу ВВЕР – 1000 / Р. Б. Медведєв, С. Л. Мердух // Наукові вісті НТУУ КПІ. – 2013. – №3. – С. 132–139.

208. Zhao, Z. Study of water deoxygenation using a rotor-stator reactor / Z. Zhao, Y. Song, J. Chen, G. Chu, J. Chen, L. Shao // Beijing Huagong Daxue Xuebao (Ziran Kexueban) / Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition). – 2017. – №44(1). – P. 13–17.
209. Ting, Li Deoxygenation performance of polydimethylsiloxane mixed-matrix membranes for dissolved oxygen removal from water / Ting Li, Ping Yu, Yunbai Luo // Applied Polymer Science. – 2015. – Vol. 132, Issue 4. – P. 41350–41359.
210. Zhao, J. Boiler feed water deoxygenation using hollow fiber membrane contactor / Jiahui Shao, Huifeng Liu, Yiliang He // Desalination. – 2008. – Vol. 234, Issues 1–3. – P. 370–377.
211. Martić, I. Water deoxygenation using hollow fiber membrane module with nitrogen as inert gas / I. Martić, A. Maslarević, S. Mladenović, U. Lukić, S. Budimir // Desalination and Water Treatment. – 2015. – Vol. 54, Issue 6. – P. 1563–1567.
212. Lafontaine, Y. Performance of a biological deoxygenation process for ships' ballast water treatment under very cold water conditions / Y. Lafontaine, S.P. Despatie // Science of The Total Environment. – 2014. – Vol. 472. – P. 1036–1043.
213. Тамазашвили, А. Т. Оценка эффективности редокситов в зависимости от типа катионита и способа его модификации / А. Т. Тамазашвили, В. С. Камаев, Н. Д. Гомеля // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 6. – С. 58 – 62.
214. Киприянова, Е. С. Восстановительная сорбция молекулярного кислорода из воды нанокомпозитом серебро-сульфокатионообменник КУ–23 различной ионной формы / Е. С. Киприянова, Т. А. Кравченко, Д. В. Конев, А. И. Калиничев, В. Х. Хелль // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. № 6. – С. 1104–1110.
215. Полянский, Л. Н. Предельный ток восстановления кислорода нанокомпозитом медь-ионообменник / Л. Н. Полянский, В.С. Горшков, Т. А. Кравченко // Журнал физической химии. – 2012. – №1. – С.121–127.

216. Полянский, Л. Н. Макрокинетика и динамика редокс-сорбции кислорода нанокompозитами металл-ионообменник при электрохимической поляризации / Л. Н. Полянский // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – №5. – С. 813–823.

217. Егизаров, Ю. Г. Волокнистые палладийсодержащие катализаторы обескислороживания воды / Ю. Г. Егизаров, А. Ю. Володин, А. А. Шункевич, Б. Х. Черчес, В. З. Радкевич, М. Ф. Горбацевич, Л. Л. Потапова // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2013. – №2. – С. 41–49.

218. Tamazashvili, A. Evalation of the reducing ability of anion exchange resin AV–17–8 in the sulphite form / A. Tamazashvili, I. Makarenko // Chemistry & chemical technology. – 2015. – №1. – P. 91–94.

219. Гомеля, М. Д. Оцінка відновлювальної здатності аніоніту АВ–17–8 в сульфітній формі / М.Д. Гомеля, А.Т. Тамазашвілі // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – №3/6 (57). – С. 27–31.

## **ДОДАТОК А**

### **АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ**

ПАТ «Київський завод РІАП»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова правління ПАТ

«Київський завод РІАП»

Е.К.Рутковський

2017 р.



## АКТ

1301 № 1

м. Київ

випуску та випробувань  
дослідної партії інгібітору солевідкладень

Ми, що нижче підписалися, представники Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» – завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів Гомеля М.Д., старший викладач Оверченко Т.А., старший викладач Трус І.М., аспірант Шуриберко М.М. та представник ПАТ «Київський завод РІАП» – заступник Голови Правління Плужник Г.А. та начальник цеху № 1 Литвинко Г.В. склали цей акт про те, що на заводі була випущена дослідна партія інгібіторасолевідкладень та проведені її натурні випробування.

Як інгібітор використовували композицію, що включала натрієві солі, оксиетилидендифосфонову та нитрилотриметиленфосфонову кислоти, кальциновану соду, гідролізований поліакриламід, сульфат натрію. Отримували антискалат за методикою: в реактор сталь-емаль, об'ємом 1250 л, за допомогою вакууму загрузали 906,0 кг  $\text{Na}^+$ -катіонованої води. Потім, порціями, при перемішуванні, додавали послідовно по 22,6 кг оксиетилидендифосфонову та нитрилотриметиленфосфонову кислоти. Давали витримку при перемішуванні 30,0хвилин при кімнатній температурі. Після повного розчинення кислот, не вимикаючи перемішування, порціями додавали кальциновану соду. Доводили рН розчину до 6,0-6,5 на що витрачали 90,6 кг кальцинованої соди. По закінченню додавали 9,1 кг гідролізованого поліакриламід та 0,9 кг сульфату натрію. Розчин



перемішували ще 30,0хв та здавали пробу на аналіз у ВТК. Вихід з однієї операції – 1000,0літрів.

Було проведено оцінку реагенту як інгібіторасолевідкладень. Випробування проводили слідуючим чином. У воду вносили задану дозу реагенту, воду нагрівали при 95 – 100°С, протягом 6-ти годин, відстоювали 2 години та після охолодження перевіряли залишкову жорсткість. Результати приведені в таблиці.

Таблиця. Ефективність інгібіторасолевідкладень в шахтній воді  
(Ж=14,3 мг-екв/дм<sup>3</sup>, C(Ca<sup>2+</sup>)=5,5мг-екв/дм<sup>3</sup>, C(Mg<sup>2+</sup>)=8.80 мг-екв/дм<sup>3</sup>,  
Л=16,0 мг-екв/дм<sup>3</sup>, C(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)=780,0 мг/дм<sup>3</sup>, C(Cl<sup>-</sup>)=336,8мг/дм<sup>3</sup> мініралізація=2,64 г/дм<sup>3</sup>, C(Fe<sup>2+</sup>)=0,09 мг/дм<sup>3</sup>, КІ= 88 (мг-екв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>

Доза реагенту, мг/дм <sup>3</sup>	Ж <sub>к</sub> , мг-екв/дм <sup>3</sup>	ΔЖ, мг-екв/дм <sup>3</sup>	СЕ, %
-	9,9	4,4	0,0
1	10,5	3,8	23,6
2	12,0	2,3	48,0
5	12,8	1,5	66,0
10	14,1	0,2	96,7
20	14,25	0,05	98,9

Як видно з таблиці отриманий реагент є ефективним інгібітором солевідкладень, який забезпечує стабілізаційний ефект (СЕ) в воді з карбонатним індексом (КІ)= 88 (мг-екв/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup> на рівні 23-98 % при дозах від 1 до 20 мг/дм<sup>3</sup>.

Представник НТУУ «КПІ ім. І.Сікорського» Представник

ПАТ «Київський завод РІАП»

Гомеля М.Д.

Оверченко Т.А.

Трус І.М.

Шуриберко М.М.

Г.А. Плужник

Г.В. Литвинко

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

ТОВ «Аква Форсайт»



В. О. Кленін

23 вересня 2019 р.

## АКТ

**впровадження установки з підготовки води для підживлення парових котлів**

Ми, що нижче підписалися, представники КПП ім. Ігоря Сікорського завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів, д.т.н., професор Гомеля М.Д., професор кафедри екології та технології рослинних полімерів, д.т.н., професор Шаблій Т.О., аспірант кафедри екології та технології рослинних полімерів Шуриберко М.М. та представник ТОВ «Аква Форсайт» Пацай Юрій Іванович склали цей акт про те, що в котельній у період з 9.09.2019 по 23.09.2019 року було встановлено та апробовано установку знекиснення води для підживлення парового котла.

Для знекиснення підживлюваної води у котельній було встановлено фільтр RPF (Редокс полімерного фільтру), завантажений редоксидом. Об'єм завантаження становив 0,3 м<sup>3</sup>.

Отримання RPF-фільтру проводилось шляхом модифікації аніоніту АВ-17-8 розчином сульфату натрію з подальшою відмивкою його водою.

Цим актом підтверджуємо, що при використанні технології знекиснення води на редоксиді у виробничих умовах котельні із застосуванням запропонованого RPF-фільтру були отримані позитивні результати. Характеристики води до та після її пропускання через RPF-фільтр наведені в таблиці 1.



Таблиця 1. Ефективність застосування редоксиду

Характеристики води	Застосування редоксиду	
	До	Після
Концентрація розчиненого кисню, мг/дм <sup>3</sup>	8,1	0,0
Жорсткість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,1	0,1
Лужність, мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,3	0,3
Концентрація заліза, мг/дм <sup>3</sup>	0,0	0,0
Концентрація хлоридів, мг/дм <sup>3</sup>	25,3	25,0
Концентрація сульфатів, мг/дм <sup>3</sup>	37,2	33,4
Концентрація сульфідів, мг/дм <sup>3</sup>	0,0	0,0
pH	6,8	6,85

На основі отриманих результатів можна зробити наступні висновки:

1. Показано, що при застосуванні RPF-фільтру досягаються необхідні показники якості води для підживлення, а саме: повне вилучення розчиненого у воді кисню, максимальне зниження концентрації вуглекислоти.
2. Представлена установка є ресурсо - та енергозберігаючою, так як не вимагаються додатковий підігрів води в разі застосування термічних методів деаерації та реагенти з відповідним обладнанням в разі застосування методів хімічного знекиснення води.
3. Встановлено, що додаткова мінералізація води відсутня, що є важливим фактором для ряду галузей промисловості, зокрема харчової.
4. Запропонована установка подовжує термін експлуатації технологічного обладнання приблизно на три роки, так як відсутні у воді, що пройшла стадію знекиснення, корозійно агресивні гази – CO<sub>2</sub> та O<sub>2</sub>.

Від ООО «Аква Форсайт»

Ю.І. Пацай

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського

М.Д. Гомеля

Т.О. Шаблій

М.М. Шуриберко

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Перший проректор

Національного технічного

університету України

«Київський політехнічний

інститут імені Ігоря Сікорського»

академії НАН України



Ю.І. Якименко

12 03 2020 р.

### АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертації Шуриберко Марії Михайлівни

«Кондиціонування води для ресурсоефективних

екологічно безпечних водоциркуляційних систем»,

що представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Цим актом засвідчується, що дисертація аспіранта кафедри екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського Шуриберко Марії Михайлівни «Кондиціонування води для ресурсоефективних екологічно безпечних водоциркуляційних систем», що представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії, відповідає напряму прикладних наукових досліджень КПІ ім. Ігоря Сікорського «Створення високоефективних, екологічно чистих, енерго- та ресурсозберігаючих технологій і обладнання у машинобудуванні, хімічній, легкій, нафтопереробній промисловості, промисловості будівельних матеріалів, розробки об'єктно-орієнтованих систем, конструкційно-технологічного моделювання та забезпечення якості й надійності прогресивної техніки» та безпосередньо пов'язана з ініціативною темою «Розробка технологій для захисту довкілля від забруднення токсичними скидами та відходами» (№ ДР 0115U006711).

Результати дисертаційної роботи використовувалися в навчальному процесі під час проведення практичних занять для напряму підготовки 101 «Екологія» та 161 «Хімічна технологія та інженерія».

Декан інженерно-хімічного факультету,  
д.т.н., проф.

Євген ПАНОВ

## ДОДАТОК Б

## Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер табл. (рис.)	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	$\Delta X$	$E_x$ , %
1	2	3	4	5
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,025	0,637
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,225	5,732
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,075	1,911
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,175	4,459
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,052	2,357
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,048	1,574
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,031	4,214
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,102	5,247
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,025	1,521
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,125	0,874
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,078	0,985
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,064	0,524
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,025	0,241
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,075	0,854
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,105	2,051
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,028	3,852
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,098	2,851
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,115	0,957
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,068	1,954
Табл. 3.1	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,014	2,547
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,085	3,845
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,067	5,214
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,214	5,320
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,028	1,054
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,098	1,068
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,115	4,025
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,078	2,065

## Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4	5
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,064	3,852
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,025	2,851
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,957
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,085	1,954
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,067	0,985
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,125	0,524
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,078	0,241
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,064	0,854
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,175	5,247
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,052	1,521
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,048	0,874
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,031	2,547
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,102	3,845
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,068	5,214
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,014	5,320
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,085	2,357
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,067	1,574
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,214	4,214
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,106	5,247
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,201	2,547
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,084	3,845
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,045	5,214
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,321	5,320
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,097	2,357
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,065	1,574
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,084	4,214
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,035	5,247
Рис. 3.10	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,069	1,521
Табл. 3.2	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,096	0,851
Табл. 3.2	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,047	0,654
Табл. 3.2	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,161	2,014
Табл. 3.2	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,185	3,014
Табл. 3.2	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,070	1,520
Табл. 3.2	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,096	0,874
Табл. 3.2	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,047	5,425



## Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4	5
Табл. 3.2	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,321	6,321
Табл. 3.2	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,097	1,054
Табл. 3.2	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,014	1,521
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,085	0,874
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,067	2,547
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,125	3,845
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,078	5,214
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,064	5,320
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,175	2,357
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,052	1,574
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,047	4,214
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,161	5,247
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,185	0,874
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,070	0,985
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,096	0,524
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,047	0,241
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,105	0,854
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,028	2,051
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,098	3,852
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,115	2,851
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,068	0,957
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,014	1,954
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,085	2,547
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,067	3,845
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,214	5,214
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,028	5,320
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,098	2,357
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,115	1,574
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,078	4,214
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,096	5,247
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,047	2,851
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,105	0,957
Рис. 3.15	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,028	1,954
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,098	2,547
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,087	3,845

## Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4	5
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,201	5,341
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,087	1,284
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,025	1,354
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,069	1,254
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,112	2,957
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,102	4,157
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,095	4,218
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,038	3,281
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,135	1,421
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,062	2,521
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,064	3,851
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,123	4,357
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,185	1,112
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,124	0,851
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,089	0,952
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,038	0,962
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,136	0,352
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,025	1,965
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,086	4,145
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,114	2,851
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,067	0,852
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,019	1,751
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,075	2,635
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,095	3,521
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,235	5,856
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,029	5,226
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,097	2,952
Табл. 3.3	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,116	1,854
Табл. 3.3	Концентрація Са <sup>2+</sup>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,062	3,214
Табл. 3.3	Концентрація Са <sup>2+</sup>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,094	4,248
Табл. 3.3	Концентрація Са <sup>2+</sup>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,048	1,965
Табл. 3.3	Концентрація Са <sup>2+</sup>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,182	0,625
Табл. 3.3	Концентрація Са <sup>2+</sup>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,029	1,852
Табл. 3.3	Концентрація Са <sup>2+</sup>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,099	2,485
Табл. 3.3	Концентрація Са <sup>2+</sup>	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,084	3,321

## Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4	5
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,095	3,385
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,235	2,054
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,029	1,821
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,097	0,624
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,116	2,147
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,125	3,525
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,035	4,213
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,085	5,320
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,258	2,357
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,045	1,585
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,112	3,221
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,125	4,220
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,196	0,754
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,085	0,852
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,085	0,596
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,035	0,631
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,105	0,962
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,028	2,085
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,098	3,362
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,115	2,851
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,069	0,852
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,015	2,954
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,037	2,347
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Mg}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,052	3,945
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Mg}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,201	5,952
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Mg}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,025	4,326
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Mg}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,084	2,427
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Mg}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,114	2,525
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Mg}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,079	1,213
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Mg}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,028	4,246
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Mg}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,048	2,821
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Mg}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,125	0,757
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Mg}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,088	2,954
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Mg}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,068	2,537
Табл. 3.3	Концентрація $\text{Mg}^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,077	3,945

## Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4	5
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,821	4,329
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,097	1,254
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,014	1,421
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,085	1,874
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,067	2,647
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,125	3,865
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,078	5,294
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,164	4,320
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,175	1,351
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,150	1,526
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,047	3,219
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,161	5,257
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,195	4,874
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,070	1,985
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,096	2,524
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,057	2,241
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,105	1,854
Табл. 3.3	Концентрація $Mg^{2+}$	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,032	4,056
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,098	3,872
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,115	2,651
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,052	1,957
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,014	1,854
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,085	2,447
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,077	3,846
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,214	5,224
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,028	4,320
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,028	1,357
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,115	1,874
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,078	4,814
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,046	5,227
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,047	1,851
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,105	0,457
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,028	1,354
Табл. 3.7	Жорсткість води	мг-екв/дм <sup>3</sup>	0,088	1,547
Табл. 3.10	Розчинність $CaCO_3$	г/дм <sup>3</sup>	0,097	2,845



## Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4	5
Табл. 3.10	Розчинність $\text{CaCO}_3$	г/дм <sup>3</sup>	0,451	3,521
Табл. 3.10	Розчинність $\text{CaCO}_3$	г/дм <sup>3</sup>	0,097	1,054
Табл. 3.10	Розчинність $\text{CaCO}_3$	г/дм <sup>3</sup>	0,114	1,251
Табл. 3.10	Розчинність $\text{CaCO}_3$	г/дм <sup>3</sup>	0,075	0,874
Табл. 3.10	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,067	2,287
Табл. 3.10	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,125	3,845
Табл. 3.10	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,632	5,263
Табл. 3.10	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,064	5,350
Табл. 3.10	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,165	2,357
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,052	1,574
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,067	1,214
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,161	5,147
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,195	0,874
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,070	0,985
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,076	0,254
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,047	0,241
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,112	0,863
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,028	2,051
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,025	4,852
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,128	2,851
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,068	0,912
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,014	1,956
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,039	1,547
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,067	3,845
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,114	4,214
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,028	5,630
Табл. 3.11	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,078	2,357
Табл. 3.13	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,115	1,364
Табл. 3.13	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,078	4,214
Табл. 3.13	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,076	5,127
Табл. 3.13	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,047	2,851
Табл. 3.13	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,115	0,627
Табл. 3.13	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,028	1,954
Табл. 3.13	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,038	2,547
Табл. 3.13	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,089	4,845

## Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4	5
Табл. 3.13	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,021	0,998
Табл. 3.14	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,127	1,054
Табл. 3.14	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,014	1,481
Табл. 3.14	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,015	0,874
Табл. 3.14	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,017	2,547
Табл. 3.14	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,105	3,845
Табл. 3.14	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,078	5,414
Табл. 3.14	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,064	5,320
Табл. 3.14	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,105	2,357
Табл. 3.14	Розчинність $\text{CaSO}_4$	г/дм <sup>3</sup>	0,052	1,634
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,067	4,284
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,151	5,247
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,185	0,874
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,070	0,985
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,086	0,524
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,047	0,441
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,115	0,854
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,028	2,051
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,038	3,952
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,115	2,851
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,068	0,867
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,044	1,954
Табл. 3.15	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,085	2,647
Табл. 3.16	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,077	3,525
Табл. 3.16	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,214	0,914
Табл. 3.16	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,028	1,320
Табл. 3.16	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,098	2,357
Табл. 3.16	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,125	1,454
Рис. 3.23	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,078	4,214
Рис. 3.23	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,096	4,247
Рис. 3.23	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,057	2,821
Рис. 3.23	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,105	0,957
Рис. 3.23	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,038	1,754
Рис. 3.23	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,068	2,547
Рис. 3.23	Швидкість корозії	г/(м <sup>2</sup> ·год)	0,047	1,846

Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4	5
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,011	1,352
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,057	2,054
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,017	1,521
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,095	0,825
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,067	2,547
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,125	3,255
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,078	5,214
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,114	5,320
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,175	2,357
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,052	2,574
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,057	4,314
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,161	5,247
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,185	0,874
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,060	0,635
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,096	0,524
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,057	0,241
Рис. 3.23	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,105	0,994
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,028	2,051
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,098	3,992
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,115	2,851
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,068	0,963
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,014	1,954
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,085	2,547
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,077	3,425
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,214	5,214
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,038	5,818
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,098	2,357
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,115	1,524
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,068	3,541
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,096	4,247
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,045	2,254
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,105	0,996
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,068	1,526
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,038	2,048
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,027	1,052

## Продовження таблиці Б.1

1	2	3	4	5
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,352	4,125
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,127	1,084
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,085	2,521
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,062	0,854
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,087	2,647
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,101	3,846
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,062	4,213
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,066	4,320
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,085	2,363
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,030	1,565
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,085	3,352
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,121	1,263
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,175	0,974
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,072	0,255
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,097	0,484
Табл. 3.17	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,057	0,243
Табл. 3.18	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,015	0,964
Табл. 3.18	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,048	2,054
Табл. 3.18	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,078	2,852
Табл. 3.18	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,135	1,853
Табл. 3.18	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,078	0,947
Табл. 3.18	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,016	1,854
Табл. 3.18	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,089	2,137
Табл. 3.18	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,087	3,825
Табл. 3.18	Швидкість корозії	$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	0,114	4,214

## ДОДАТОК В

## Математична обробка графічних матеріалів

Таблиця В.1 – Результати математичної обробки експериментальних кри-

вих

Рисунок	Крива	Рівняння регресії	R <sup>2</sup>
1	2	3	4
3.9	1	$Y=0,0378533 \cdot x^4 - 0,9532572 \cdot x^3 + 8,69522844 \cdot x^2 - 33,3450186 \cdot x + 97,9195805$	0,9951
	2	$Y=0,05352156 \cdot x^4 - 1,4089738 \cdot x^3 + 13,5642483 \cdot x^2 - 48,6160645 \cdot x + 98,05295476$	0,9772
	3	$Y=0,0154825 \cdot x^4 - 0,502431 \cdot x^3 + 5,3257716 \cdot x^2 - 26,8625881 \cdot x + 97$	0,9852
	4	$Y=0,0485642 \cdot x^4 - 1,2123597 \cdot x^3 + 10,8035209 \cdot x^2 - 40,9880287 \cdot x + 97,1154546$	0,9962
	5	$Y=0,0328506 \cdot x^4 - 0,8779145 \cdot x^3 + 8,6447552 \cdot x^2 - 36,7250738 \cdot x + 96,0245655$	0,9981
	6	$Y=0,0467459 \cdot x^4 - 1,1918182 \cdot x^3 + 11,7596155 \cdot x^2 - 41,0501166 \cdot x + 97,3566434$	0,9932
3.10	1	$Y=0,685 \cdot x^2 - 1,1851571 \cdot x + 0,716257$	0,9946
	2	$Y=-0,6265243 \cdot x^2 + 11,7851857 \cdot x + 1,3621286$	0,9896
	3	$Y=0,2965241 \cdot x^3 - 5,7442197 \cdot x^2 + 35,6851021 \cdot x + 2,2352222$	0,9785
	4	$Y=-0,0758508 \cdot x^4 + 1,8530145 \cdot x^3 - 16,6493421 \cdot x^2 + 55,6574095 \cdot x + 0,2766678$	0,9956
	5	$Y=-0,25123 \cdot x^2 + 8,912552 \cdot x - 4,60525629$	0,9984
3.11	1	$Y=-0,0965031 \cdot x^4 + 2,3295931 \cdot x^3 - 19,4952958 \cdot x^2 + 64,6845873 \cdot x + 0,2652524$	0,9924
	2	$Y=0,2985463 \cdot x^3 - 6,140273 \cdot x^2 + 40,8851656 \cdot x + 1,3251603$	0,9927
	3	$Y=0,2485152 \cdot x^3 - 5,00952106 \cdot x^2 + 32,5257196 \cdot x + 1,8412752$	0,9796
	4	$Y=-1,1851536 \cdot x^2 + 16,78525 \cdot x + 4,7112543$	0,9565
	5	$Y=-0,185123 \cdot x^2 + 7,9152 \cdot x - 3,60501429$	0,9785
3.12	1	$Y=0,4285207 \cdot x^3 - 7,7152154 \cdot x^2 + 43,30952783 \cdot x + 2,5253651$	0,9852
	2	$Y=0,4522407 \cdot x^3 - 7,715214 \cdot x^2 + 43,3854783 \cdot x + 2,5762251$	0,9695
	3	$Y=0,251407 \cdot x^3 - 5,962254 \cdot x^2 + 35,6236212 \cdot x + 1,7521508$	0,9851
	4	$Y=0,4015204 \cdot x^3 - 7,6652127 \cdot x^2 + 34,6534512 \cdot x + 2,39521254$	0,9734
	5	$Y=0,4052104 \cdot x^3 - 7,638529127 \cdot x^2 + 44,653212 \cdot x + 2,3952$	0,9842

## Продовження таблиці В.1

1	2	3	4
3.13	1	$Y = -0,7821889x^2 + 2,47521996x + 73,01126$	0,9751
	2	$Y = -0,03351215x^2 + 1,48218x + 72,2525$	0,9962
	3	$Y = -0,1720899x^2 + 3,792552x + 71,5682$	0,9862
	4	$Y = -0,18857x^2 + 4,4724537x + 69,325182$	0,9884
	5	$Y = -0,152163x^2 + 4,0123047x + 72,852182$	0,9888
3.14	1	$Y = -0,0662112x^2 + 1,425615x + 87,65852$	0,9941
	2	$Y = -0,521536x^2 + 1,4652152x + 88,648528$	0,9799
	3	$Y = -0,0879626x^2 + 1,945243x + 87,8015$	0,9908
	4	$Y = -0,085274x^2 + 1,9352165x + 88,42424$	0,9985
	5	$Y = -0,0208345x^2 + 2,0222x + 89,0851939$	0,9887
	6	$Y = -0,0861x^2 + 1,92144476x + 88,1774545$	0,9977
	7	$Y = -0,251x^2 + 5,4724951x + 71,32152$	0,9874
	8	$Y = -0,25183x^2 + 5,015127x + 69,8851$	0,9963
3.15	1	$Y = -0,5227018x^2 + 2,35124x + 31,55642$	0,9819
	2	$Y = -0,15993x^2 + 3,049252x + 23,75209$	0,9725
	3	$Y = -0,52593x^2 + 7,3050903x + 22,772521$	0,9984
	4	$Y = -0,367878x^2 + 8,3512x + 28,83545$	0,9891
	5	$Y = -0,264328x^2 + 6,12525856x + 38,6155$	0,9825
	6	$Y = -0,28525435x^2 + 6,6851328x + 24,3254$	0,9868
3.16	1	$Y = -0,125231x^2 + 3,1536x - 1,04851$	0,9921
	2	$Y = -0,48505x^2 + 3,14453x + 3,1974$	0,9799
	3	$Y = -0,0452692x^2 + 1,968462x + 12,2595186$	0,9990
	4	$Y = -0,48515x^2 + 11,482177x + 6,081546$	0,9839
	5	$Y = -0,37452847x^2 + 9,5216x + 8,2758251$	0,9684
	6	$Y = -0,4521079x^2 + 7,98203x + 1,5727244$	0,9727
3.17	1	$Y = -0,12539x^2 + 2,485118x + 4,52364$	0,9871
	2	$Y = -1,3440809x^2 + 2,7321529x + 2,385545$	0,9860
	3	$Y = -0,93851693x^2 + 21,22505x - 6,06962$	0,9627
	4	$Y = -0,952062x^2 + 18,36732516x - 4,731622$	0,9863
	5	$Y = 0,02565x^3 - 0,601851x^2 + 4,8551284x + 6,552545$	0,9951
	6	$Y = -0,439522x^2 + 12,468217x + 13,252$	0,9918
	7	$Y = -0,186223x^2 + 7,93x - 3,6058412$	0,9841
3.18	1	$Y = -0,2146939x^2 + 2,4515018x + 4,4514$	0,9251
	2	$Y = -0,4820809x^2 + 8,732429x + 2,320415$	0,9950
	3	$Y = -0,9308213x^2 + 21,25705x - 6,06625$	0,9873
	4	$Y = -0,84382562x^2 + 19,25126x - 4,78512$	0,9873
	5	$Y = 0,02561x^3 - 0,62511x^2 + 4,8504x + 6,545001$	0,9841
	6	$Y = -0,52062x^2 + 11,405x + 13,20515$	0,9952
	7	$Y = -0,52155x^2 + 9,25177x + 5,08125$	0,9984
3.19	1	$Y = -0,9582847x^2 + 2,5256x + 9,8118$	0,9874
3.20	1	$Y = -0,752179x^2 + 8,9825603x + 2,57251$	0,9985
	2	$Y = -0,2699x^2 + 2,42598x + 5,4261$	0,9876

## Продовження таблиці В.1

1	2	3	4
3.20	3	$Y = -0,01885 \cdot x^2 + 2,4753996 \cdot x + 73,0113636$	0,9821
	4	$Y = -0,0385115 \cdot x^2 + 1,4831668 \cdot x + 72,2454545$	0,9834
3.21	1	$Y = -0,1658699 \cdot x^2 + 3,79952 \cdot x + 71,5681818$	0,9886
	2	$Y = -0,8216 \cdot x^2 + 4,4712537 \cdot x + 69,30650215$	0,9856
	3	$Y = -0,151463 \cdot x^2 + 4,9621447 \cdot x + 72,8568182$	0,9862
	4	$Y = -0,065112 \cdot x^2 + 1,4904615 \cdot x + 87,6534545$	0,9522
3.22	1	$Y = -0,0630536 \cdot x^2 + 1,46462 \cdot x + 88,6478788$	0,9788
	2	$Y = -0,1996 \cdot x^2 + 1,9457343 \cdot x + 87,802122$	0,9901
	3	$Y = -0,04774 \cdot x^2 + 1,934965 \cdot x + 88,4642424$	0,9939
	4	$Y = -0,0988345 \cdot x^2 + 2,02822 \cdot x + 89,0793939$	0,9696
	5	$Y = -0,08906 \cdot x^2 + 1,9134476 \cdot x + 88,1794545$	0,9952
	6	$Y = -0,3921079 \cdot x^2 + 8,896 \cdot x + 1,6173$	0,9854
3.23	1	$Y = -0,153079 \cdot x^2 + 7,85956 \cdot x + 0,572751$	0,9762
	2	$Y = -0,10715 \cdot x^2 + 2,3510354 \cdot x + 31,5568182$	0,9719
	3	$Y = -0,131993 \cdot x^2 + 3,2155 \cdot x + 23,78215$	0,9719
	4	$Y = -0,34213 \cdot x^2 + 7,3096903 \cdot x + 22,7727273$	0,9726
	5	$Y = -0,3672078 \cdot x^2 + 8,32152 \cdot x + 28,8215$	0,9893
4.1	1	$Y = -0,210258 \cdot x^2 + 6,1243756 \cdot x + 38,2186$	0,9824
	2	$Y = -0,2815435 \cdot x^2 + 6,65152328 \cdot x + 24,3840909$	0,9857
	3	$Y = -0,871 \cdot x^2 + 3,1463536 \cdot x - 1,0454545$	0,9959
	4	$Y = -0,2155 \cdot x^2 + 3,1215453 \cdot x + 3,1931215$	0,9889
4.2	1	$Y = -0,9518 \cdot x^2 + 1,961152 \cdot x + 12,2522727$	0,9919
	2	$Y = -0,4215585 \cdot x^2 + 11,46277 \cdot x + 6,0153$	0,9840
	3	$Y = -0,41523 \cdot x^2 + 9,366214 \cdot x + 8,2152$	0,9683
4.3	1	$Y = -0,152079 \cdot x^2 + 8,989213 \cdot x + 0,5743$	0,9687
	2	$Y = -0,15215939 \cdot x^2 + 2,482018 \cdot x + 4,514$	0,9961
	3	$Y = -0,321529 \cdot x^2 + 8,211529 \cdot x + 2,3204545$	0,9850
4.4	1	$Y = -0,9315293 \cdot x^2 + 21,2215705 \cdot x - 6,0636364$	0,9977
	2	$Y = -0,821152 \cdot x^2 + 19,3673826 \cdot x - 4,7318182$	0,9873
	3	$Y = 0,251 \cdot x^3 - 0,6011281 \cdot x^2 + 4,8549784 \cdot x + 6,5454545$	0,9741
4.5	1	$Y = -0,4338162 \cdot x^2 + 11,421517 \cdot x + 13,2045455$	0,9718
	2	$Y = -0,312579 \cdot x^2 + 8,85226 \cdot x + 0,57215$	0,9862
	3	$Y = -0,9620939 \cdot x^2 + 2,49018 \cdot x + 4,4636364$	0,9851
	4	$Y = -0,3440215 \cdot x^2 + 8,7321421 \cdot x + 2,3204545$	0,9850
4.6	1	$Y = -0,996293 \cdot x^2 + 21,2294705 \cdot x - 6,063614$	0,9977
4.7	1	$Y = -0,84316 \cdot x^2 + 19,1573826 \cdot x - 4,7318182$	0,9993
	2	$Y = 0,032151 \cdot x^3 - 0,6325981 \cdot x^2 + 4,854914 \cdot x + 6,5425$	0,9748
	3	$Y = -0,461562 \cdot x^2 + 11,463157 \cdot x + 13,263215455$	0,9812
	4	$Y = -0,5212 \cdot x^2 + 11,62577 \cdot x + 6,221546$	0,9948
4.8	1	$Y = -0,85152847 \cdot x^2 + 9,52152 \cdot x + 9,275305$	0,9754
	2	$Y = -0,955205 \cdot x^2 + 7,98203 \cdot x + 1,6219$	0,9835
	3	$Y = -0,51539 \cdot x^2 + 2,48519 \cdot x + 4,523305558$	0,9715

## Продовження таблиці В.1

1	2	3	4
4.8	4	$Y = -0,6011579 \cdot x^2 + 8,62156 \cdot x + 0,62873$	0,9695
4.9	1	$Y = -0,852162 \cdot x^2 + 18,3821826 \cdot x - 4,521582$	0,9883
	2	$Y = 0,0951541 \cdot x^3 - 0,9215981 \cdot x^2 + 4,851534 \cdot x + 6,545185$	0,9742
	3	$Y = -0,42515 \cdot x^2 + 15,158624 \cdot x + 13,24548$	0,9718
	4	$Y = -0,62456 \cdot x^2 + 9,86216 \cdot x + 0,5515$	0,9572
4.10	1	$Y = -0,881252 \cdot x^2 + 19,351826 \cdot x - 4,73514$	0,9873
	2	$Y = 0,821566 \cdot x^3 - 0,6062151 \cdot x^2 + 4,82164 \cdot x + 6,545581$	0,9941
	3	$Y = -0,495162 \cdot x^2 + 15,46824 \cdot x + 9,2815$	0,9816
	4	$Y = -0,395159 \cdot x^2 + 8,856256 \cdot x + 0,693173$	0,9521
4.11	1	$Y = -0,62162 \cdot x^2 + 18,3625 \cdot x - 4,76921$	0,9993
	2	$Y = 0,06511 \cdot x^3 - 0,695181 \cdot x^2 + 4,862784 \cdot x + 6,54851$	0,9641
	3	$Y = -0,52162 \cdot x^2 + 12,621817 \cdot x + 13,2044$	0,9828
	4	$Y = -0,9621 \cdot x^2 + 9,9636 \cdot x + 0,9561$	0,9977
4.12	1	$Y = -0,932562 \cdot x^2 + 18,396226 \cdot x - 4,738512$	0,9897
	2	$Y = 0,0231541 \cdot x^3 - 0,652181 \cdot x^2 + 4,8629784 \cdot x + 6,54521$	0,9642
	3	$Y = -0,5462 \cdot x^2 + 11,912817 \cdot x + 13,2045455$	0,9758
	4	$Y = -0,2021489 \cdot x^2 + 9,55116 \cdot x + 0,96311$	0,9778
4.13	1	$Y = -0,8452162 \cdot x^2 + 19,352126 \cdot x - 4,73181825852$	0,9863
	2	$Y = 0,065215 \cdot x^3 - 0,60251 \cdot x^2 + 4,8529784 \cdot x + 6,54821$	0,9744
	3	$Y = -0,458862 \cdot x^2 + 10,25159 \cdot x + 13,20215$	0,9719
	4	$Y = -0,85579 \cdot x^2 + 7,85851 \cdot x + 0,96218$	0,9749
4.14	1	$Y = -0,115205 \cdot x^2 + 3,1297453 \cdot x + 3,194158$	0,9859
	2	$Y = -0,001808312 \cdot x^2 + 1,96151 \cdot x + 12,2217$	0,9929
	3	$Y = -0,4654155 \cdot x^2 + 11,6248 \cdot x + 6,031515$	0,9830
	4	$Y = -0,35827 \cdot x^2 + 9,3600649 \cdot x + 9,275$	0,9721
	5	$Y = -0,2154079 \cdot x^2 + 8,9653 \cdot x + 0,57814$	0,9787
	6	$Y = -0,2639 \cdot x^2 + 2,482018 \cdot x + 4,5485$	0,9891
4.15	1	$Y = -0,1521205 \cdot x^2 + 3,1297453 \cdot x + 3,19514$	0,9780
	2	$Y = -0,018312 \cdot x^2 + 1,9687562 \cdot x + 12,2515$	0,9925
	3	$Y = -0,464985 \cdot x^2 + 11,4625577 \cdot x + 6,0318182$	0,9835
	4	$Y = -0,2567 \cdot x^2 + 9,3600649 \cdot x + 9,275$	0,9693
	5	$Y = -0,12479 \cdot x^2 + 8,9897103 \cdot x + 0,5727273$	0,9787
	6	$Y = -0,1529 \cdot x^2 + 2,482018 \cdot x + 4,4636364$	0,9851
4.16	1	$Y = -0,1060939 \cdot x^2 + 2,458218 \cdot x + 4,4636364$	0,9911
	2	$Y = -0,521809 \cdot x^2 + 8,7321429 \cdot x + 2,3204545$	0,9854
	3	$Y = -0,85693 \cdot x^2 + 21,2294705 \cdot x - 6,06352$	0,9876
	4	$Y = -0,8438062 \cdot x^2 + 19,366256 \cdot x - 4,7318182$	0,9866
4.17	1	$Y = -0,102505 \cdot x^2 + 3,1297453 \cdot x + 3,1931818$	0,9699
	2	$Y = -0,0438312 \cdot x^2 + 1,9687562 \cdot x + 12,25252$	0,9696
	3	$Y = -0,464985 \cdot x^2 + 11,4621517 \cdot x + 6,0318182$	0,9920
	4	$Y = -0,3452847 \cdot x^2 + 9,3600649 \cdot x + 9,275$	0,9759
4.18	1	$Y = -0,32569 \cdot x^2 + 8,854226 \cdot x + 0,5727273$	0,9852



## Продовження таблиці В.1

1	2	3	4
4.18	2	$Y=-0,52679 \cdot x^2+9,841 \cdot x+0,5758213$	0,9851
	3	$Y=-0,1045205 \cdot x^2+3,1292553 \cdot x+3,1931818$	0,9861
	4	$Y=-0,0438312 \cdot x^2+1,950462 \cdot x+12,2522727$	0,9819
4.19	1	$Y=-0,8524985 \cdot x^2+11,4622877 \cdot x+6,0318182$	0,9820
	2	$Y=-0,5292847 \cdot x^2+9,3600649 \cdot x+9,275$	0,9783
	3	$Y=-0,3921079 \cdot x^2+8,85226 \cdot x+0,5727273$	0,9787
	4	$Y=-0,1060939 \cdot x^2+2,482018 \cdot x+4,464882$	0,9957
4.20	1	$Y=-0,1045205 \cdot x^2+3,1297453 \cdot x+3,12588818$	0,9787
	2	$Y=-0,0438312 \cdot x^2+1,960582 \cdot x+12,2522727$	0,9917
	3	$Y=-0,4645265 \cdot x^2+11,4622877 \cdot x+6,0318182$	0,9865
4.21	1	$Y=-0,3902847 \cdot x^2+9,52 \cdot x+9,275$	0,9684
	2	$Y=-0,3921079 \cdot x^2+8,9897103 \cdot x+0,572745$	0,9757
	3	$Y=-0,185239 \cdot x^2+2,482018 \cdot x+4,4636364$	0,9961
4.22	1	$Y=-0,1045205 \cdot x^2+3,4583 \cdot x+3,1931818$	0,9780
	2	$Y=-0,045212 \cdot x^2+1,9687562 \cdot x+12,2522727$	0,9810
	3	$Y=-0,464985 \cdot x^2+11,435877 \cdot x+6,0318182$	0,9925
	4	$Y=-0,3923847 \cdot x^2+9,3681649 \cdot x+9,275$	0,9684
	5	$Y=-0,385079 \cdot x^2+8,9897103 \cdot x+0,5727273$	0,9787
4.23	1	$Y=-0,102205 \cdot x^2+3,1297453 \cdot x+3,1931818$	0,9789
	2	$Y=-0,043812 \cdot x^2+1,9687562 \cdot x+12,2522727$	0,9819
	3	$Y=-0,464985 \cdot x^2+11,4622877 \cdot x+6,0318182$	0,9785
	4	$Y=-0,8517 \cdot x^2+9,52149 \cdot x+9,263$	0,9913
	5	$Y=-0,359 \cdot x^2+8,989503 \cdot x+0,5727264$	0,9787
	6	$Y=-0,14939 \cdot x^2+2,4528 \cdot x+4,45264$	0,9941
4.24	1	$Y=-0,1025 \cdot x^2+3,1297453 \cdot x+3,193962$	0,9779
	2	$Y=-0,095 \cdot x^2+1,9687562 \cdot x+12,2624$	0,9817
	3	$Y=-0,46525 \cdot x^2+11,4257 \cdot x+6,0352$	0,9823
	4	$Y=-0,3902847 \cdot x^2+9,3600649 \cdot x+9,275$	0,9689
	5	$Y=-0,3259 \cdot x^2+8,98952103 \cdot x+0,52144$	0,9727